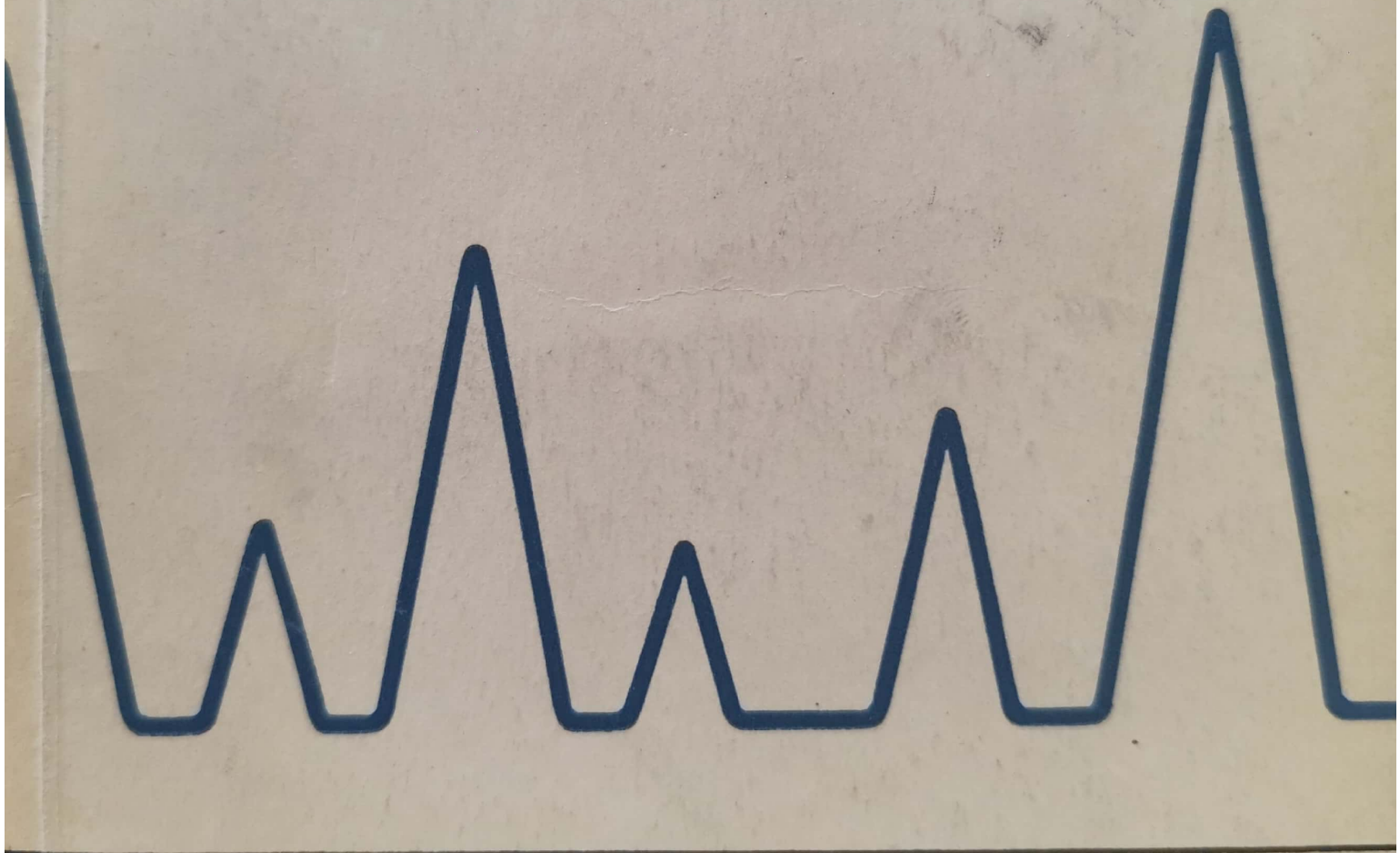
PIRINGER, O. • TĂTARU, E.

CROMATOGRAFIA ÎN FAZĂ GAZOASĂ



EDITURA TEHNICĂ

Scanned with OKEN Scanner

PIRINGER OTTO * TĂTARU EUGEN

CROMATOGRAFIA ÎN FAZĂ GAZOASĂ

EDITURA TEHNICĂ
BUCUREŞTI — 1969

Scanned with OKEN Scanner

Redactor responsabil : ing. *Georgeta Antonescu*
Tehnoredactor : *Theodor Ivan*

Lucrarea cuprinde noţiunile fundamentale şi bazele teoretice ale separării prin cromatografie în fază gazoasă, proprietăţile fazei staţionare şi mobile pentru separarea cromatografică, principiile analizei calitative şi cantitative prin cromatografie în fază gazoasă, caracteristicile aparaturii gazcromatografice — în special cele privind coloanele de separare şi detectorii, principalele domenii de aplicare, analitice şi neanalitice, ale cromatografiei în fază gazoasă.

Lucrarea cuprinde, de asemenea, o serie de tabele şi anexe destinate practicii cromatografiei în fază gazoasă.

Lucrarea se adresează chimiştilor, inginerilor chimişti şi petrochimişti, fizicienilor, farmaciştilor şi, în general, tuturor celor care, în institutele de cercetare sau în laboratoarele uzinale, au de rezolvat probleme de analiză a amestecurilor multicomponente. De asemenea, lucrarea poate fi utilă cadrelor didactice şi studenţilor din facultăţile cu specialităţile menţionate.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ

Au trecut aproape două decenii de la descoperirea uneia dintre cele mai importante metode de analiză fizico-chimică, cromatografia în fază gazoasă. După o perioadă de dezvoltare vertiginoasă a tuturor aspectelor metodei, cromatografia în fază gazoasă a devenit o disciplină bine închegată, ale cărei limite au început să se contureze. Etapa de pionerat privind elaborarea teoriei, stabilirea principalelor tehnici de lucru și a domeniilor de aplicație ale metodei este înlocuită, acum, treptat, cu cercetarea în profunzime, o etapă de sofisticare a metodei, mai puțin spectaculoasă dar nu și mai puțin importantă. Se cere în prezent obținerea unor date precise și ușor reproductibile, ceea ce presupune cunoașterea temeinică a teoriei și mai ales a factorilor perturbatori, generatori de erori.

În limba română există puține lucrări în domeniul cromatografiei în fază gazoasă. Astfel, prima lucrare de cromatografie a fost „Cromatografia gazelor" de Esayan, M. și Esayan, L., apărută în 1957, la cinci ani după descoperirea metodei. O altă lucrare editată în 1963 a fost „Practica cromatografiei de gaze" de Singliar, M. o traducere din limba slovacă, care a apărut într-o perioadă în care prima etapă, cea de acumulare de cunoștințe, era încă în plină desfășurare.

În asemenea situații învechirea rapidă a unei publicații este din păcate inevitabilă și considerăm, deci, oportună apariția unei cărți care să țină seama de cerințele noii etape de dezvoltare a metodei.

Cartea este alcătuită din patru capitole.

În capitolul I, introductiv, se descrie principiul cromatografiei în fază gazoasă și se stabilește locul acestei variante în ansamblul metodelor cromatografice. Literatura de specialitate fiind foarte bogată, am consacrat o parte a acestui capitol modului și principalelor surse de documentare în acest domeniu.

Capitolele 2 și 3 cuprind teoria, respectiv practica cromatografiei în fază gazoasă. Prin aceasta, lucrarea intenționează în primul rînd să înarmeze cititorul cu cunoștințele din teoria și practica metodei necesare pentru înțelegerea literaturii de specialitate. Am căutat să definim cît mai complet aceste noțiuni și relații, punînd accent pe cele mai des întrebuințate în prezent și ținînd seama de recomandările Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC). Am pus accent pe explicarea fenomenului de separare cromatografică și am schițat principalele probleme pe care le ridică acesta pentru practica cromatografiei, chiar dacă, printr-o prezentare uneori mai detaliată a unui punct de vedere se neglijează alte lucrări privind același subiect.

În al doilea rînd, această parte a cărții își propune să ofere cititorului suficiente elemente pentru a putea ataca singur o problemă practică de analiză cromatografică. Ne referim aici la alegerea fazei staționare, la dimensionarea și confecționarea coloanei de separare și la alegerea condițiilor de lucru pentru care este de așteptat o separare optimă într-un timp cît mai scurt.

Trebuie să precizăm de la început că împărțirea conținutului în cele două capitole este oarecum arbitrară. Capitolul de teorie cuprinde mai mult decît o enumerare și deducere de noțiuni abstracte, deoarece se scot în evidență și factorii care îngreunează efectuarea separărilor ; se descrie modul de identificare a componentelor separate și analiza cantitativă, precum și erorile care pot interveni. În acest sens, capitolul de teorie conține și multe aspecte practice. În capitolul 3, în schimb, se tratează și unele aspecte teoretice, de exemplu cele legate de funcționarea principalelor tipuri de detectori. Se dau, de asemenea, unele detalii privind tehnica și modul de funcționare a aparaturii, fără să se insiste asupra unor aspecte legate de particularitățile constructive ale unui anumit tip de cromatograf (scheme electronice ale detectorilor și programatorilor de temperatură, modul de remediere a defecțiunilor, întreținerea aparatului etc.). Asemenea probleme sînt amănunțit tratate în documentația tehnică care însoțește fiecare aparat. De altfel, în afară de unele cazuri simple, pretențiile tehnice pe care le implică construcția efectivă de aparatură gaz-cromatografică depășesc posibilitățile unui laborator de chimie interesat exclusiv în aplicarea acestei metode.

În capitolul 4 se trec în revistă domeniile de aplicații analitice și neanalitice ale cromatografiei în fază gazoasă, cu scopul de a reliefa posibilitățile multiple de utilizare a acestei metode și de a stimula exploatarea lor în vederea rezolvării celor mai diverse probleme analitice și neanalitice. Neputînd intra detaliat în descrierea numărului

Scanned with OKEN Scanner

imens de aplicații particulare, s-au ales cîteva exemple reprezentative, care marchează totodată performanțele și dificultățile, respectiv limitele de aplicabilitate ale acestei metode.

Această parte a cărții este strîns legată de capitolele precedente. De exemplu, aspectele teoretice ale analizei compușilor organici, principalul domeniu de aplicație analitică a cromatografiei în fază gazoasă, se tratează pe larg în capitolul 2. În schimb, în capitolul 4 se tratează mai pe larg analiza unei clase anumite de compuși organici, cea a steroidelor, care, datorită instabilității și volatilității lor scăzute impun respectarea unor condiții speciale pentru reușita analizei. Discutarea aplicațiilor neanalitice se bazează și ea pe cunoștințele expuse în capitolul 2 și mai cu seamă pe cele privind termodinamica cromatografiei.

Atributul principal și prin urmare eleganța metodei rezidă în simplitatea ei. Cu o aparatură relativ simplă se pot obține performanțe înalte privind separarea unor amestecuri complexe de substanțe, dacă se cunosc temeinic bazele teoretice ale metodei. Problemele prezentate în această carte au tocmai scopul de a furniza cititorului cunoștințele necesare pentru alegerea condițiilor optime de lucru, în care aparatura de care dispune să dea randamentul maxim, evitîndu-se uzura ei morală prin exploatare în condiții necorespunzătoare. Încercarea de a compensa lipsa de cunoaștere în detaliu a metodei printr-un plus de automatizare a aparaturii este costisitoare, fără a aduce întotdeauna un rezultat pozitiv. Modelele noi îmbunătățite de aparatură cromatografică care apar pe piață sînt menite de multe ori să ușureze în primul rînd exploatarea lor — fiind deci utile în special în analizele de rutină — și nu atît să ridice în mod simțitor performanțele tipurilor mai vechi. În acest caz însă, prețul mai ridicat datorat surplusului de automatizare trebuie justificat printr-o exploatare cît mai rațională. Un integrator, de exemplu, este o anexă foarte valoroasă a unui gaz-cromatograf; dar cumpărarea unui asemenea dispozitiv, al cărui preț este de același ordin de mărime cu cel al restului aparaturii, nu este justificată cînd cromatograful se folosește doar cîteva ore pe zi sau pentru analiza unor amestecuri cu puține componente, pentru care pot fi folosite tot atît de bine și metodele manuale de integrare.

Încadrarea materialului prezentat în spațiul care ne-a stat la dispoziție a impus un mod de expunere destul de concentrat, ceea ce poate îngreuna pe alocuri lectura textului, mai ales în paragrafele destinate teoriei. Cititorul este invitat la o lectură activă a cărții. Cartea se adresează tuturor celor care doresc să practice cromatografia în fază gazoasă.

Scanned with OKEN Scanner

Ținem să exprimăm și pe această cale mulțumirile noastre acelora care ne-au ajutat în cursul scrierii cărții, în special cercetătoarei Nicoleta Marazan-Moraru. Mulțumim de asemenea dr. P. T. Frangopol și cercetătorilor A. Fărcaș și Undina Cădariu pentru sugestii valoroase. Prof. A. T. Balaban îi mulțumim pentru impulsul pe care ni l-a dat pentru elaborarea acestei cărți. Sîntem îndatorați editurilor străine pentru permisiunea de a reproduce unele ilustrații.

AUTORII

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Prefață 3
Lista de simboluri 9
1. Introducere 17
1.1. Clasificarea metodelor cromatografice 18
1.2. Evoluția metodelor cromatografice 21
1.3. Principiul cromatografiei în fază gazoasă 23
1.4. Documentarea privind cromatografia în fază gazoasă 26
2. Teoria cromatografiei în fază gazoasă 29
2.1. Parametrii de reținere și termodinamica cromatografiei 29
2.1.1. Parametrii de reținere 29
2.1.2. Coeficienții cromatografic și termodinamic de repartiție ... 34
2.1.3. Izotermele de repartiție și parametrii de reținere 35
2.1.3.1. Cromatografia gaz-lichid 36
2.1.3.2. Cromatografia gaz-solid 44
2.1.3.3. Cromatografia cu formare de complecși 46
2.2. Dinamica cromatografiei și eficacitatea coloanei de separare 48
2.2.1. Teoria talerelor 49
2.2.2. Teoriile cinetice 51
2.2.2.1. Difuziunea moleculară longitudinală 54
2.2.2.2. Cinetica proceselor sorbție — desorbție 54
2.2.2.3. Transferul de masă în faza mobilă 57
2.2.3. Parametrii reduși ai coloanei 61
2.3. Rezoluția și optimizarea proceselor de separare cromatografică 66
2.3.1. Rezoluția 66
2.3.2. Optimizarea proceselor de separare 72
2.3.2.1. Lungimea minimă de coloană 72
2.3.2.2. Timpul de analiză 75
2.3.2.3. Influența cantității de probă 78
2.4. Programarea temperaturii și a debitului de eluent 82
2.4.1. Programarea temperaturii 82
2.4.2. Programarea debitului de eluent 86
2.5. Faza mobilă 87
2.6. Suportul fazei staționare 90
2.7. Faza staționară lichidă 94
2.7.1. Polaritatea 96
2.7.2. Selectivitatea 102
2.7.3. Încărcarea cu fază staționară lichidă 103
2.8. Faza staționară solidă 105
2.9. Analiza calitativă 110

Scanned with OKEN Scanner

2.9.1. Identificarea componentelor cu ajutorul parametrilor de reținere ... 110
2.9.2. Identificarea componentelor cu ajutorul detectorilor specifici 116
2.9.3. Identificarea prin analiza produșilor de piroliză ... 117
2.9.4. Identificarea prin sorbție sau reacție selectivă ... 119
2.10. Analiza cantitativă ... 121
2.10.1. Factorii care determină mărimea ariei picului ... 121
2.10.2. Determinarea ariei unui pic cromatografic ... 124
2.10.3. Determinarea concentrației procentuale a componentelor din probă ... 127
3. Practica cromatografiei în fază gazoasă ... 131
3.1. Coloane cromatografice ... 131
3.1.1. Coloane cu umplutură ... 132
3.1.2. Coloane capilare ... 135
3.1.3. Combinații de coloane cromatografice ... 142
3.2. Detectori ... 142
3.2.1. Caracteristici generale ... 142
3.2.2. Detectori de conductibilitate termică ... 149
3.2.3. Detectori de ionizare cu flacără ... 159
3.2.4. Detectori de ionizare prin iradiere ... 167
3.2.4.1. Detector cu secțiune de ionizare ... 167
3.2.4.2. Detector de ionizare în argon ... 170
3.2.4.3. Detector cu captură de electroni ... 173
3.2.5. Alte tipuri de detectori ... 175
3.3. Introducerea probei ... 178
3.3.1. Introducerea probelor gazoase ... 178
3.3.2. Introducerea probelor lichide ... 179
3.3.3. Introducerea probelor solide ... 182
3.3.4. Analiza urmelor și colectarea componentelor separate ... 188
3.4. Aparatură auxiliară ... 188
3.4.1. Reglarea, purificarea și măsurarea debitului de eluent ... 188
3.4.2. Termostatarea ... 191
3.4.3. Automatizarea ... 192
4. Aplicațiile cromatografiei în faza gazoasă ... 194
4.1. Aplicații analitice ... 194
4.1.1. Analiza gazelor ... 195
4.1.2. Analiza compușilor organici ... 196
4.1.3. Analiza steroidelor ... 199
4.1.4. Analiza metalelor și a compușilor lor ... 204
4.1.5. Analiza izotopilor ... 207
4.1.6. Analiza maselor plastice și a rășinilor ... 208
4.1.7. Analiza proteinelor ... 212
4.1.8. Alte aplicații analitice ... 214
4.1.9. Analiza organică elementară ... 216
4.2. Aplicații neanalitice ... 217
4.2.1. Determinări de constante fizico-chimice ... 217
4.2.2. Studiul catalizei eterogene ... 227
4.2.3. Cromatografia preparativă ... 229
Bibliografie ... 231
Anexe ... 239
Index alfabetic ... 251

Scanned with OKEN Scanner

LISTA DE SIMBOLURI

a — activitate.
a, a' — constante.
a_M — activitatea unui component în faza mobilă.
a_S — activitatea unui component în faza staționară.
A — aria unui pic cromatografic, în mV · ml.
— aria totală a picurilor de pe o cromatogramă.
— termenul de difuziune structurală în ecuația înălțimii talerului teoretic (2.76).
A' — aria unui pic cromatografic, în cm^2.
— aria normată a unui pic cromatografic.
A_G — secțiunea liberă a coloanei.
A_L — secțiunea fazei staționare lichide în coloană.
As — asimetria unui pic cromatografic.
a — suprafața adsorbantului.
b, b' — constante.
B — al doilea coeficient virial.
— termenul de difuziune longitudinală în ecuația înălțimii talerului teoretic (2.76).
c — concentrație.
— constantă.
c^* — concentrația la echilibru.
c_M — concentrația unui component în faza mobilă.
c_S — concentrația unui component în faza staționară.
C, C_1, C_2, C_3, C_4 — constante.
C — termenul global de transfer de masă în faza staționară în ecuația înălțimii talerului teoretic (2.76).
C_L — termenul de difuziune în faza staționară lichidă, în ecuația înălțimii talerului teoretic.
C_S — termenul de adsorbție-desorbție în faza staționară solidă, în ecuația înălțimii talerului teoretic.

C_G — termenul de transfer de masă în faza gazoasă.
C_p — căldura specifică molară la presiune constantă.
C_v — căldura specifică molară la volum constant.
d — constantă.
d_L — grosimea filmului de fază staţionară lichidă în coloană.
d_S — grosimea stratului de fază staţionară solidă în coloană.
d_p — diametrul mediu al particulelor umpluturii.
d_0 — diametrul coloanei capilare.
d_{geom} — diametrul geometric al coloanei capilare.
d_{hidr} — diametrul hidrodinamic al coloanei capilare.
D — coeficientul efectiv de difuziune.
D_G — coeficientul de difuziune al unui component în faza gazoasă.
D_L — coeficientul de difuziune al unui component în faza lichidă.
e — sarcina electrică elementară.
E — mărimea definită cu relaţia (2.60).
ΔE — variaţia energiilor de adsorbţie.
f — fugacitatea.
— factorul specific de corecţie.
f_i^m — factorul specific molar de corecţie.
f_{is} — factorul relativ de răspuns al detectorului.
F — debitul eluentului.
$\overline{F}$ — debitul mediu de eluent.
F_b — debitul de eluent la presiunea atmosferică p_b şi temperatura debitmetrului T_b.
F_D — debitul de eluent la presiunea şi temperatura din detector.
F_i — debitul de eluent la intrarea în coloană.
F_0 — debitul de eluent la ieşirea din coloană.
G — factorul geometric al celulei de conductibilitate a catarometrului.
ΔG — variaţia entalpiei libere.
$\Delta \overline{G}^0$ — variaţia entalpiei libere molare standard.
ΔG^{am} — entalpia liberă de amestecare.
ΔG^e — entalpia liberă de evaporare.
ΔG^v — entalpia liberă de vaporizare.
h — înălţimea unui pic cromatografic.
— înălţimea redusă a unui taler teoretic.
h_{CG} — contribuţia fenomenelor difuzive din faza gaz, la înălţimea redusă a talerului teoretic.
h_0 — înălţimea minimă a unui pic cromatografic, care mai poate fi distins pe cromatogramă.
H — înălţimea echivalentă a unui taler teoretic.
H_{ef} — înălţimea efectivă a unui taler teoretic.

Scanned with OKEN Scanner

$\bar{H}$ — înălțimea medie a talerului teoretic.

$\bar{H}_{min}$ — înălțimea medie minimă a talerului teoretic.

$\bar{H}_B$ — contribuția difuziunii longitudinale la înălțimea medie a talerului teoretic.

$\bar{H}_G$ — contribuția difuziunii transversale la înălțimea medie a talerului teoretic.

$\bar{H}_{C\,Gx}$ — contribuția efectului combinat de difuziune structurală și transversală în faza mobilă, la înălțimea medie a talerului teoretic.

$\bar{H}_{C\,L}$ — contribuția fenomenelor de difuziune din faza staționară lichidă la înălțimea medie a talerului teoretic.

$\bar{H}_{CS}$ — contribuția fenomenelor de adsorbție-desorbție din faza staționară solidă la înălțimea talerului teoretic.

ΔH — variația entalpiei.

$\Delta \bar{H}^0$ — variația entalpiei molare standard.

ΔH^a — căldura de adsorbție.

ΔH^{am} — entalpia de amestecare.

ΔH^d — căldura de desorbție.

ΔH^e — entalpia de evaporare.

ΔH^l — căldura de lichefiere.

ΔH^v — căldura de vaporizare.

$\mathcal{H}$ — constanta lui Henry.

i — componentul de analizat dintr-un amestec.

— intensitatea unui curent electric.

I — indicele de reținere.

— intensitatea unui curent electric.

j — componentul de analizat dintr-un amestec.

— factorul de corecție pentru căderea de presiune în coloană.

J — echivalentul Joule.

— parametrul dependent de temperatură, în ecuația (2,166).

k — factorul de capacitate.

— constanta de viteză de reacție.

k_a — constanta de viteză de adsorbție.

k_d — constanta de viteză de desorbție.

K — coeficientul cromatografic de repartiție.

$\bar{K}$ — coeficientul termodinamic de repartiție.

K' — coeficientul cromatografic de repartiție pentru cromatografia gaz-solid, definit cu relația (2,58).

K_1, K_2 — constantele de echilibru.

$\Delta K/K$ — selectivitatea relativă.

Scanned with OKEN Scanner

l — distanța parcursă de o moleculă în coloană, în raport cu centrul mobil al zonei, într-o etapă de proces parțial.

L — lungimea coloanei cromatografice.

L_{opt} — lungimea optimă a coloanei cromatografice.

m — fluxul de masă prin secțiunea liberă a coloanei, într-o secundă ($m=\rho\,\overline{u}$)

M — masa moleculară.

M_L — masa moleculară a fazei staționare lichide.

n — numărul de etape ale unui proces parțial, pe lungimea L a coloanei.

— numărul de particule emise de sursă radioactivă în unitatea de timp.

— numărul de moli.

n_A — numărul de etape de difuziune structurală, parcurse de moleculă în coloană.

n_G — numărul de etape de difuziune transversală, parcurse de moleculă în coloană.

n_{Gi} — numărul de moli de component i în faza mobilă-gaz.

n_L — numărul de moli de fază staționară lichidă.

n_{Li} — numărul de moli de component i în faza staționară lichidă.

N — numărul de talere teoretice dintr-o coloană.

— numărul lui Avogadro.

N' — performanța unei coloane

N_{ef} — numărul efectiv de talere teoretice dintr-o coloană.

p — presiune.

— presiunea eluentului.

$\overline{p}$ — presiunea medie a eluentului în coloană.

p_b — presiunea atmosferică.

p_i — presiunea eluentului la intrarea în coloană.

— presiunea parțială a componentului i.

p_i^0 — presiunea de saturație a componentului i.

p_v — presiunea de vapori a apei.

p_0 — presiunea eluentului la ieșirea din coloană.

P — polaritate.

q — cantitatea de sarcină electrică.

— factorul de configurație.

Q_l — limita de liniaritate a unui detector.

Q_0 — limita de sensibilitate a unui detector, în g/ml.

Q_0' — limita de sensibilitate a unui detector, în g/s.

r — reținerea relativă.

r_{i9} — indicele de nonan.

r_c — raza celulei de conductibilitate a unui catarometru.

Scanned with OKEN Scanner

r_f — raza filamentului celulei unui catarometru.
r_0 — raza coloanei capilare.
R — rezoluția separării.
— rezistența electrică.
— constanta gazelor.
R_F — factorul de reținere.
R_{max} — rezoluția optimă.
$\Delta R_F/R_F$ — diferența relativă de viteză.
$\frac{R}{\Delta R_F/R_F}$ — rezoluția specifică a coloanei.
Re — criteriul Reynolds.
s — substanța standard.
S — distanța parcursă de o moleculă în coloană, cu viteză constantă.
S'_a — sensibilitatea aparaturii din montajul detectorului de ionizare.
S_A — distanța parcursă de o moleculă cu viteză constantă, în difuziunea structurală [relația (2.100)].
S'_d — sensibilitatea detectorului de ionizare.
S'_e — sensibilitatea amplificatorului electrometric din montajul detectorului de ionizare.
S_G — distanța parcursă de o moleculă cu viteză constantă, în difuziunea transversală.
S_i — sensibilitatea unui detector, pentru componentul i, în mV · ml/g.
S'_i — sensibilitatea unui detector, pentru componentul i, în mV · s/g.
S_0 — suprafața adsorbantă pe care se dispune, în strat monomolecular, 1 ml de componentă.
ΔS — variația entropiei.
ΔS^0 — variația entropiei molare standard.
ΔS^{am} — entropia de amestecare.
ΔS^e — entropia de evaporare.
ΔS^v — entropia de vaporizare.
t — timp.
— constanta de timp a înregistratorului.
— timpul de analiză.
t_a — timpul de adsorbție.
$\bar{t}_a$ — timpul mediu de adsorbție.
t_d — timpul de desorbție.
$\bar{t}_d$ — timpul mediu de desorbție.
t_l — durata unei etape de proces parțial (în care molecula parcurge distanța l în raport cu centrul mobil al zonei).
t_M — timpul „hold-up'-ului de gaz (timpul cît stă o moleculă în faza mobilă, sau timpul de apariție a eluentului și componentelor care nu interacționează cu faza staționară).

Scanned with OKEN Scanner

t_N — timpul de reținere net.
t_R — timpul de reținere.
t_R^0 — timpul de reținere corectat.
t'_R — timpul de reținere ajustat.
t_{min} — timpul minim de analiză.
T — temperatură.
T' — temperatura semnificativă.
T_b — temperatura debitmetrului.
T_c — temperatura coloanei.
T_f — temperatura de fierbere.
— temperatura filamentului catarometrului.
T_i — temperatura coloanei în momentul ieșirii componentului i din coloană.
T_0 — temperatura inițială.
u — viteza liniară a eluentului.
$\bar{u}$ — viteza liniară medie a eluentului.
u_i — viteza liniară a eluentului la intrarea în coloană.
u_0 — viteza liniară a eluentului la ieșirea din coloană.
$\bar{u}_{opt}$ — viteza liniară medie optimă a eluentului.
U — tensiunea electrică.
U_i — tensiunea electrică de intrare.
U_0 — tensiunea electrică de ieșire.
v — capacitatea de reținere a unui taler teoretic.
$\bar{v}$ — viteza medie moleculară a moleculelor.
V — volum.
V_g — volumul specific de reținere, la 0 °C.
V_g^T — volumul specific de reținere, la temperatura T °K.
V_L — volumul fazei staționare lichide în coloană.
V_L^m — volumul molar al fazei staționare lichide în coloană.
V_m — volumul corespunzător formării unui strat monomolecular adsorbit.
V^m — volumul molar.
V_M — volumul fazei mobile, sau „hold-up"-ul de gaz al coloanei.
V_N — volumul de reținere net.
V_R — volumul de reținere.
V_R^0 — volumul de reținere corectat.
V'_R — volumul de reținere ajustat.
V_S — volumul fazei staționare.
w — cantitate, în g sau ml.
w_i — cantitatea de component i dozată în eluent.
w_L — cantitatea de fază staționară lichidă din coloană.
w_{Li} — cantitatea de component i dizolvată în faza staționară lichidă.

Scanned with OKEN Scanner

w_S — cantitatea de fază staţionară din coloană.
w_{Si} — cantitatea de component i adsorbită pe cantitatea w_S de fază staţionară solidă.
W — capacitatea de încărcare a coloanei.
— parametrul de interacţiune [relaţia (4.3)].
x — distanţă măsurată pe direcţia axei coloanei.
— faza staţionară.
— fracţia molară.
X — concentraţia procentuală.
y — randamentul de descompunere pe suport, al unei substanţe standard [relaţia (2.190)].
— variabilă de integrare [ecuaţia(2.174)].
Y — lăţimea unui pic cromatografic, măsurată între punctele de intersecţie a tangentelor duse în punctele de inflexiune, cu baza picului.
$Y_{1/2}$ — lăţimea unui pic, la jumătate din înălţimea lui.
z — numărul de atomi de carbon dintr-o moleculă.
— numărul de ioni formaţi într-un volum de gaz, prin ionizare.
z' — numărul total de atomi de component i dintr-un volum dat.
z_{iC} — numărul de ioni formaţi într-un volum de gaz, prin ionizare prin ciocniri.
z_{iR} — numărul de ioni care se recombină, dintr-un volum de gaz ionizat.
z_{iT} — numărul de ioni formaţi într-un volum de gaz, prin ionizare termică.
α — coeficientul efectiv de acomodare.
— coeficientul de temperatură al rezistenţei electrice.
— factorul de separare.
α_i — gradul de ionizare.
γ — coeficientul de activitate.
— factorul obstructiv al umpluturii unei coloane.
γ_a — componentul independent de temperatură al coeficientului de activitate.
γ_M — coeficientul de activitate al unui component, în faza mobilă.
γ_S — coeficientul de activitate al unui component, în faza staţionară.
γ_L — coeficientul de activitate al unui component în fază staţionară lichidă.
γ_T — componentul dependent de temperatură al coeficientului de activitate.
γ^0 — coeficientul de activitate la diluţie infinită.
Γ — mărimea semnalului dat de un detector.
Γ_0 — mărimea semnalului de fond dat de un detector.

Scanned with OKEN Scanner

Γ_i — mărimea semnalului dat de un detector în prezența componentului i.

δ — porozitate.

Δ — notează diferența finită a două valori ale unei mărimi.

ε_i — factorul care evaluează abaterea concentrației c_i a componentului în coloană, de la concentrația lui de echilibru c_i^*.

φ — factorul care evaluează calitatea coloanei capilare din punct de vedere hidrodinamic [relația (3.4)].

— fluxul de materie.

— fluxul termic.

$\varkappa$ — permeabilitatea unui mediu poros.

$\varkappa_0$ — permeabilitatea specifică a unui mediu poros.

λ — coeficientul de conductibilitate termică.

— factorul structural.

Λ — coeficientul de heterogenitate al unei suprafețe solide adsorbante.

μ — potențialul chimic.

μ_0 — potențialul chimic standard.

μ_M^0 — potențialul chimic standard al unui component în faza mobilă.

μ_S^0 — potențialul chimic al unui component în faza staționară.

η — coeficientul de viscozitate.

— impuritatea fracționară.

ν — viteza liniară redusă a eluentului.

ρ — densitate.

— constanta Hammett dependentă de tipul și condițiile reacției.

σ — devierea standard.

— secțiunea de ionizare.

— coeficientul de selectivitate al fazei staționare.

— constanta Hammett dependentă de natura substituției.

σ_A — secțiunea de ionizare a unui atom.

σ_c — devierea standard datorită coloanei.

σ_e — secțiunea de ionizare a eluentului.

σ_d — devierea standard datorită detectorului și înregistratorului.

σ_i — secțiunea de ionizare a componentului i.

σ_p — devierea standard datorită probei.

ω — factorul global de difuziune transversală, definit ca $\omega = \sum_x \omega_x$.

ω_x — factorul combinat de efect de difuziune transversală, definit cu relația (2.97).

ω_a — factorul dependent de tipul de efect de difuziune transversală.

ω_β — factorul dependent de tipul de efect de difuziune transversală, definit cu relația (2.93).

ω_λ — parametrul structural, definit cu relația (2.100).

Ω — parametrul redus, definit cu relația (2.111).

Scanned with OKEN Scanner

1

INTRODUCERE

Progresul științei într-o anumită epocă este strîns legat de metodele de cercetare existente în perioada respectivă. Semnificativă în acest sens este contribuția cromatografiei la dezvoltarea chimiei. Ar fi greu, dacă nu chiar imposibil de imaginat, de exemplu, progresele realizate în ultimele trei decenii în chimia produșilor naturali și în petrochimie, fără utilizarea metodelor cromatografice.

Cromatografia este o metodă de separare a amestecurilor multicomponente. Ea se bazează pe repartiția diferită a componentelor unui amestec între o fază mobilă și una staționară, avînd ca urmare deplasarea cu viteză diferită a componentelor purtate de faza mobilă de-a lungul fazei staționare.

Prima parte a acestei definiții scoate în relief înrudirea cromatografiei cu toate metodele de separare bazate pe repartiția între faze, ca : distilarea, extracția în contracurent etc. Aceste metode au avantajul că permit utilizarea unei game largi de faze de natură diferită și prezintă posibilitatea multiplicării procesului elementar, pînă la obținerea gradului de separare dorit, prin deplasarea relativă în contracurent a celor două faze.

Principala deosebire a cromatografiei de celelalte metode de separare constă în faptul că una dintre faze este staționară. De aici rezultă următoarele consecințe, hotărîtoare pentru utilizarea cromatografiei ca metodă de analiză :

— tehnica de lucru este foarte simplă, faza staționară putînd fi fixată fie în coloane de dimensiuni reduse, sub formă de umplutură sau pe pereții interiori ai unor tuburi capilare, fie pur și simplu pe hîrtie de filtru sau pe un strat subțire dintr-un alt material ;

— imobilitatea fazei staționare permite dispunerea ei în straturi de grosime foarte mică, ceea ce asigură o suprafață de contact mare

Scanned with OKEN Scanner

și un transfer de masă rapid între cele două faze, și, deci, o eficacitate ridicată de separare ;

— posibilitatea folosirii unor cantități de probă extrem de mici și realizarea separării într-un timp foarte scurt.

Diferența între viteza de migrare a fazei mobile și cea a componentului este specifică pentru natura chimică a acesteia din urmă. Astfel că, o dată separate componentele, pentru detectarea lor se pot folosi metode nespecifice, universale, fapt care simplifică considerabil analiza calitativă și cantitativă a unui amestec de substanțe.

Posibilitatea de a utiliza o gamă largă de faze staționare și mobile, eficacitatea și simplitatea tehnicii de lucru, la care se adaugă viteza mare de separare și ușurința de detectare a unor cantități foarte mici de probă, sînt principalele calități datorită cărora cromatografia constituie în prezent, alături de metodele spectroscopice, cea mai importantă metodă de analiză. Principalul domeniu de aplicație al cromatografiei este, prin natura ei, microanaliza amestecurilor multicomponente.

Cu atît mai surprinzător este faptul că, descoperirea și aplicarea pe scară largă a unei metode atît de simple și deci, elegante, au avut loc atît de tîrziu și după o lungă perioadă de inducție.

1.1. CLASIFICAREA METODELOR CROMATOGRAFICE

Există mai multe variante ale metodei cromatografice, în funcție de tehnica, modul de lucru și proprietățile fizico-chimice ale fazelor. Corespunzător, există mai multe clasificări ale acestor variante.

Din punct de vedere practic, cea mai importantă clasificare este, după starea de agregare a fazei mobile, în :

— cromatografia în fază gazoasă ;

— cromatografia în fază lichidă.

Tehnica de lucru diferă atît de mult în aceste două grupe, încît astăzi se lucrează în două direcții distincte, cu o aparatură și literatură de specialitate proprie. Între aceste două tipuri de cromatografii se pot constata următoarele deosebiri :

— folosirea unei faze mobile gazoase atrage după sine, în mod obligatoriu, utilizarea unor coloane, în timp ce folosirea unei faze mobile lichide permite aplicarea și a altor tehnici, de exemplu cromatografia pe hîrtie sau în strat subțire ;

— transferul de masă fiind cu cîteva ordine de mărime mai rapid în gaze decît în lichide, viteza de separare prin cromatografie în fază gazoasă este mult mai mare decît prin cromatografie în fază lichidă ;

Scanned with OKEN Scanner

— faza mobilă gazoasă pretîndu-se mai bine la determinarea cantitativă a unor cantităţi extrem de mici de substanţă, cromatografia în fază gazoasă a ajuns la un stadiu de perfecţionare tehnică mai avansat decît cromatografia în fază lichidă ; principalul ei avantaj, de altfel, constă în aceea că este o micrometodă de analiză calitativă şi cantitativă. În schimb, simplitatea mai mare a celei de a doua metode, mai ales sub forma cromatografiei în strat subţire şi pe hîrtie, i-a asigurat acesteia un loc de frunte ca mijloc rapid de control calitativ, în toate laboratoarele de sinteză şi de prelucrare a unor produşi complecşi naturali.

În prezent se conturează o tendinţă de apropiere a celor două grupe, în ceea ce priveşte tehnica de lucru, prin cuplarea coloanelor cu fază mobilă lichidă cu detectori sensibili cantitativi, ca în cazul cromatografiei în fază gazoasă. Aceasta va duce la o lărgire considerabilă a domeniului de aplicare a cromatografiei ca metodă de analiză cantitativă, în special pentru amestecurile de substanţe puţin volatile sau nevolatile. Un exemplu îl oferă analiza cantitativă a aminoacizilor cu ajutorul cromatografiei în fază lichidă, prin complexare şi schimb ionic. Cromatografia în fază gazoasă îşi va păstra, însă, prioritatea pentru toate cazurile în care volatilitatea componentelor permite aplicarea ei.

Se mai pot enumera şi alte cîteva criterii de clasificare a metodelor cromatografice. Asupra descrierii mai detaliate a diferitelor variante, în măsura în care ele prezintă importanţă pentru cromatografia în fază gazoasă, se va reveni.

În funcţie de natura fazei staţionare şi deci a procesului elementar de repartiţie, se disting :

— cromatografia prin absorbţie ;
— cromatografia prin adsorbţie ;
— cromatografia prin formare de complecşi ;
— cromatografia prin schimb ionic ;
— cromatografia prin penetraţie (prin gel sau sită moleculară).

În general, procesul elementar de separare cromatografică este rezultanta mai multor asemenea fenomene.

După forma izotermei de repartiţie a procesului elementar, se deosebeşte :

— cromatografia liniară ;
— cromatografia neliniară.

Deplasarea, aparent uniformă, a zonei unui component prin coloană este, de fapt, rezultanta mişcării haotice a unui număr imens de molecule, ceea ce duce la o dispersie statistică a lor şi deci la o lărgire treptată a zonei. Lărgirea zonei depinde de o serie de factori

Scanned with OKEN Scanner

ca : viteza de atingere a echilibrului de repartiție, difuziunea longitudinală a moleculelor pe direcția de mișcare a fazei mobile și geometria interfeței fazelor. Măsura în care acești factori pot fi neglijați sau nu, este reflectată de clasificarea în :

— cromatografie ideală ;
— cromatografie neideală.

După modul de dispunere a fazei staționare, se deosebesc :

— cromatografie în coloane cu umplutură ;
— cromatografie în coloane capilare goale ;
— cromatografie în coloane capilare cu strat poros ;
— cromatografie pe hîrtie ;
— cromatografie în strat subțire.

În funcție de modul de lucru, există mai multe variante :

— cromatografie prin eluare ;
— cromatografie prin deslocuire ;
— cromatografie frontală ;
— vacant-cromatografie.

În primul caz se injectează o anumită cantitate de probă în curentul fazei mobile, numită *eluent*, care o poartă de-a lungul fazei staționare. Dacă eluentului i se adaugă o substanță care interacționează mai puternic cu faza staționară decît componentele probei, atunci acestea sînt deslocuite treptat, realizîndu-se cromatografia prin deslocuire. În cromatografia frontală proba se introduce continuu, constituind ea însăși faza mobilă. Dacă faza mobilă este un amestec probă-eluent sau probă pură și în ea se dozează, discontinuu, o cantitate de eluent pur, atunci se realizează varianta numită vacant-cromatografie.

În funcție de condițiile de lucru — temperatură, respectiv debit de eluent, constant sau variabil — se disting :

— cromatografie izotermă ;
— termocromatografie ;
— cromatografie cu programare de temperatură ;
— cromatografie cu programare de debit.

În afară de aceste categorii, mai pot fi amintite clasificări în funcție de modul de injectare a probei :

— cromatografie discontinuă ;
— cromatografie continuă ;
— cromatografie manuală ;
— cromatografie automată ;

sau în funcție de cantitatea de probă introdusă :

— cromatografie analitică ;
— cromatografie preparativă.

Scanned with OKEN Scanner

În funcție de transformările la care este supusă proba înainte de a intra în coloana de separare, se mai distinge :

— cromatografie cu piroliză ;

— cromatografie cu reacție.

1.2. EVOLUȚIA METODELOR CROMATOGRAFICE

Începuturile cromatografiei datează din perioada alchimiei (sec. XVI). În 1850, Runge obține primele cromatograme pe hîrtie de filtru, prin developarea cu dizolvanți a unei picături dintr-o soluție de ioni colorați. El a remarcat, însă, numai valoarea lor estetică. Se cunosc mai multe lucrări vechi care descriu diferite metode de purificare și separare de substanțe, în scopuri preparative, bazate pe procese de sorbție.

Țvet a fost însă primul care, în 1906, a descris cromatografia prin adsorbție lichid-solid, în forma ei actuală [252]. Separînd pigmenții frunzelor în zone distincte, diferit colorate, el a denumit această metodă „cromatografie", adică „scriere în culori". Timp de un sfert de secol, metoda a rămas neobservată, pînă la redescoperirea ei în 1931 [155] și introducerea ei ca micrometodă standard de purificare și separare, în laboratoarele de sinteză organică. De atunci, a început o dezvoltare rapidă a teoriei, tehnicii de lucru și a aplicării cromatografiei. O trecere în revistă a realizărilor în acest domeniu ar omite, inevitabil, multe lucrări importante. De aceea, se vor aminti numai acelea care au marcat etapele cele mai importante în dezvoltarea cromatografiei.

Un impuls hotărîtor l-a primit cromatografia în 1941, cînd Martin și Synge au elaborat cromatografia de repartiție lichid-lichid [180]. Utilizînd ca fază staționară apa depusă pe silicagel, ei au deschis accesul metodelor cromatografice la separarea substanțelor hidrofile și, în primul rînd, a aminoacizilor. Prin înlocuirea suportului de silicagel cu benzi de hîrtie, de către Consder, Gordon și Martin, a luat naștere metoda cromatografiei pe hîrtie [33]. Simplitatea deosebită a modului de lucru a contribuit la răspîndirea generală a acestei variante.

Cromatografia prin eluție gaz-solid a fost introdusă de către Cremer și Prior în 1951 [39].

Deja în prima lor lucrare, din 1941, Martin și Synge au prevăzut posibilitatea și avantajele înlocuirii fazei mobile lichide cu un gaz. Dar abia în 1952 Martin, împreună cu James, au realizat cromatografia de repartiție gaz-lichid [126]. Astfel, a fost deschis drumul

Scanned with OKEN Scanner

pentru nenumărate aplicații și, în primul rînd, pentru analizele amestecurilor foarte complexe de hidrocarburi în petrochimie.

Rolul hotărîtor pe care l-a jucat repartiția lichid-lichid și gaz-lichid, pentru răspîndirea metodelor cromatografice, se datorește posibilității de folosire a unui număr practic nelimitat de combinații de fază staționară și mobilă, în funcție de natura chimică a substanțelor de separat. La aceasta se adaugă faptul că, izotermele de repartiție sînt liniare într-un domeniu mult mai larg de concentrații, decît în cazul adsorbției gaz-solid, ceea ce mărește, în general, eficacitatea de separare. Lucrarea de pionierat a lui Martin și Synge a fost distinsă prin acordarea premiului Nobel în 1952.

La răspîndirea pe scară largă a cromatografiei în fază gazoasă a contribuit, în egală măsură cu eficacitatea mare a coloanelor de separare, și construcția unor detectori sensibili și universali, adecvați pentru analize cantitative. Măsurarea conductibilității termice, utilizată deja de mult la analiza amestecurilor binare gazoase, a fost prima metodă de detecție general aplicată pentru microanalize prin cromatografie în fază gazoasă [39].

Progresele cele mai remarcabile înregistrate, în continuare de cromatografia în fază gazoasă, au fost introducerea coloanelor capilare, în 1958, de către Golay [79] și construirea detectorilor de ionizare, începînd cu detectorul de ionizare prin flacără [102, 178], extrem de sensibili și adecvați pentru aceste coloane.

În paralel cu dezvoltarea cromatografiei în fază gazoasă, a progresat și cea în fază lichidă. Una din realizările cele mai importante a fost redescoperirea și perfecționarea, de către Stahl în 1956 [241], a cromatografiei în strat subțire. Această tehnică de lucru, descrisă pentru prima dată deja în 1938 de către Izmailov și Shraiber [125], se caracterizează printr-o eficacitate și o viteză de separare deosebită, superioare cromatografiei pe hîrtie și este adecvată în special pentru analiza simplă a substanțelor lipofile. Elaborarea metodei de cromatografie prin schimb ionic, în legătură cu separarea lantanidelor [142, 240, 249], trebuie, de asemenea, considerată ca un progres însemnat în dezvoltarea cromatografiei.

În prezent, nu există domeniu înrudit cu chimia în care cel puțin una din numeroasele variante ale cromatografiei să nu fie aplicată cu succes. Perfecționarea tehnicii de lucru, în special a cromatografiei în fază gazoasă, a adus după sine utilizarea acesteia la controlul și reglarea automată a unor complicate procese industriale. Combinarea metodelor cromatografice cu metodele spectroscopice permite identificarea unor substanțe cu structură complicată, din amestecuri multicomponente. Pe baza numeroaselor investigații teoretice asu-

Scanned with OKEN Scanner

pra termodinamicii și cineticii procesului de separare cromatografică, s-a ajuns și la o serie de aplicații neanalitice ale cromatografiei, în special a celei în fază gazoasă, dintre care se amintesc studiul proprietăților fizico-chimice ale suprafețelor adsorbante și al catalizatorilor și studiul soluțiilor lichide și al gazelor.

1.3. PRINCIPIUL CROMATOGRAFIEI ÎN FAZĂ GAZOASĂ

În cele ce urmează, prin cromatografie în fază gazoasă se va subînțelege cea mai importantă variantă a ei : cromatografia prin eluare, utilizată în scopuri analitice. Majoritatea considerațiilor teoretice, prezentate în cuprinsul acestei cărți, se aplică și cromatografiei frontale și de deslocuire, respectiv separărilor cromatografice în scopuri preparative — pentru a căror cunoaștere mai profundă, însă, trebuie consultată literatura de specialitate suplimentară (Anexa I).

Schema de principiu a unui cromatograf de gaze este reprezentată în fig. 1.1. Elementele lui principale sînt coloana *1* și detectorul *2*. La acestea se mai adaugă următoarele anexe : o sursă de eluent *3*, un dispozitiv de măsurare și reglare a debitului *4*, un dispozitiv de introducere a probei *5*, un termostat *6* și un instrument de înregistrare *7* a semnalelor furnizate de detector.

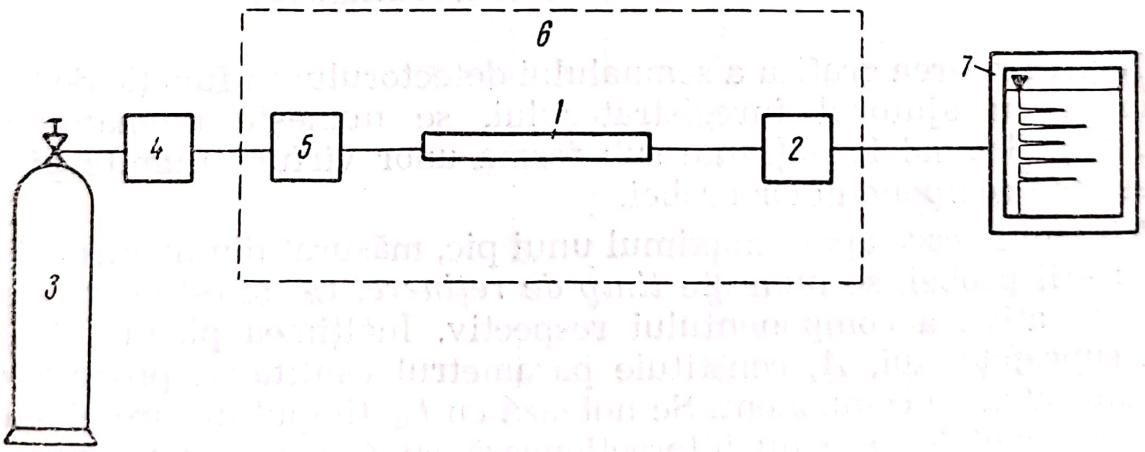


Fig. 1.1. Schema bloc a unui cromatograf de gaze :
1 — coloană ; *2* — detector ; *3* — sursă de eluent ; *4* — dispozitiv de reglare și măsurare a debitului; *5* — dispozitiv de introducere a probei; *6* — termostat; *7* — înregistrator.

Eluentul trece prin dispozitivul de introducere a probei, preia proba de analizat și o introduce în coloana cromatografică. Din cauza interacțiunii moleculelor probei cu faza staționară, componentele rămîn în urma eluentului. În funcție de diferențele care există între echilibrele lor de repartiție între cele două faze, se produce o dife-

Scanned with OKEN Scanner

renţiere a vitezelor lor de migrare şi, final, separarea. Eşalonate astfel în timp, componentele sînt purtate de eluent după ieşirea din coloană, în detector. Acesta transformă diferenţa unei proprietăţi fizice între component şi eluent într-un semnal electric, proporţional cu concentraţia componentului în fază gazoasă.

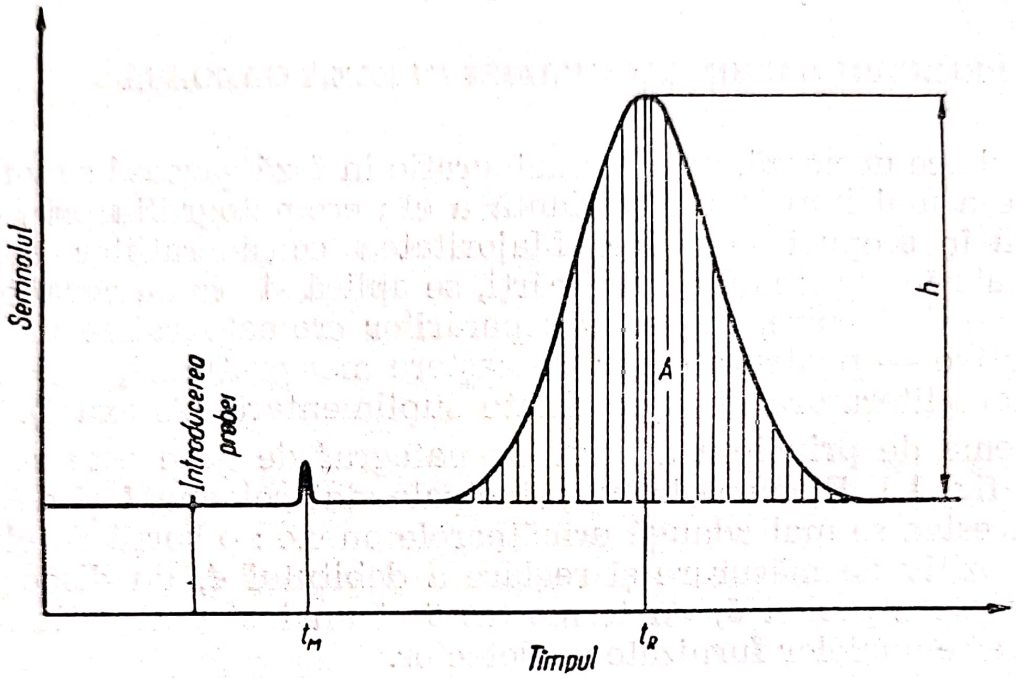


Fig. 1.2. Elementele unei cromatograme.

Reprezentarea grafică a semnalului detectorului în funcţie de timp, obţinută cu ajutorul înregistratorului, se numeşte *cromatogramă* (fig. 1.2). Semnalele obţinute sub forma unor vîrfuri, numite *picuri*, corespund componentelor probei.

Timpul la care apare maximul unui pic, măsurat din momentul introducerii probei, se numeşte *timp de reţinere*, t_R, şi este caracteristica calitativă a componentului respectiv. Înălţimea picului, h, sau aria suprafeţei lui, A, constituie parametrul cantitativ, proporţional cu cantitatea de component. Se notează cu t_M timpul în care eluentul şi componentele care nu interacţionează cu faza staţionară parcurg distanţa pînă la detector.

Performanţele aparaturii gaz-cromatografice şi condiţiile de lucru variază între limite largi. În continuare, se dau cîteva date care pot fi, totuşi, considerate caracteristice.

Coloana de separare din metal sau sticlă, are în general o lungime de 0,5—3 m şi un diametru interior de 3—6 mm ; dar poate fi şi un tub capilar de 25—100 m lungime, cu un diametru interior de circa 0,25 mm. În primul caz, coloana este umplută cu faza staţionară —

Scanned with OKEN Scanner

care poate fi sau un adsorbant cu granulație de 0,1—0,5 mm, sau un material solid inactiv numit suport, impregnat în proporție de 5—20% cu un lichid cu volatilitate redusă. În coloanele capilare, faza staționară, solidă sau lichidă, este depusă în strat subțire pe pereții interiori ai capilarei. Dacă se utilizează un adsorbant solid ca fază staționară, se realizează cromatografia gaz-solid, iar dacă faza staționară este un lichid, se vorbește de cromatografie gaz-lichid.

Eluentul este un gaz puțin reactiv : N_2, H_2, He, Ar, care circulă cu un debit de circa 30—60 ml/min, în cazul coloanelor cu umplutură, respectiv de circa 1—2 ml/min, în cazul coloanelor capilare.

În principiu, se pot analiza prin cromatografie în fază gazoasă toate gazele, precum și toate substanțele lichide sau solide care pot fi evaporate fără descompunere, la presiuni parțiale de cîțiva mm Hg. Cantitatea de probă necesară unei analize este de ordinul miligramelor, pentru coloane cu umplutură, respectiv de ordinul microgramelor pentru coloane capilare. Pot fi analizate și substanțe solide,

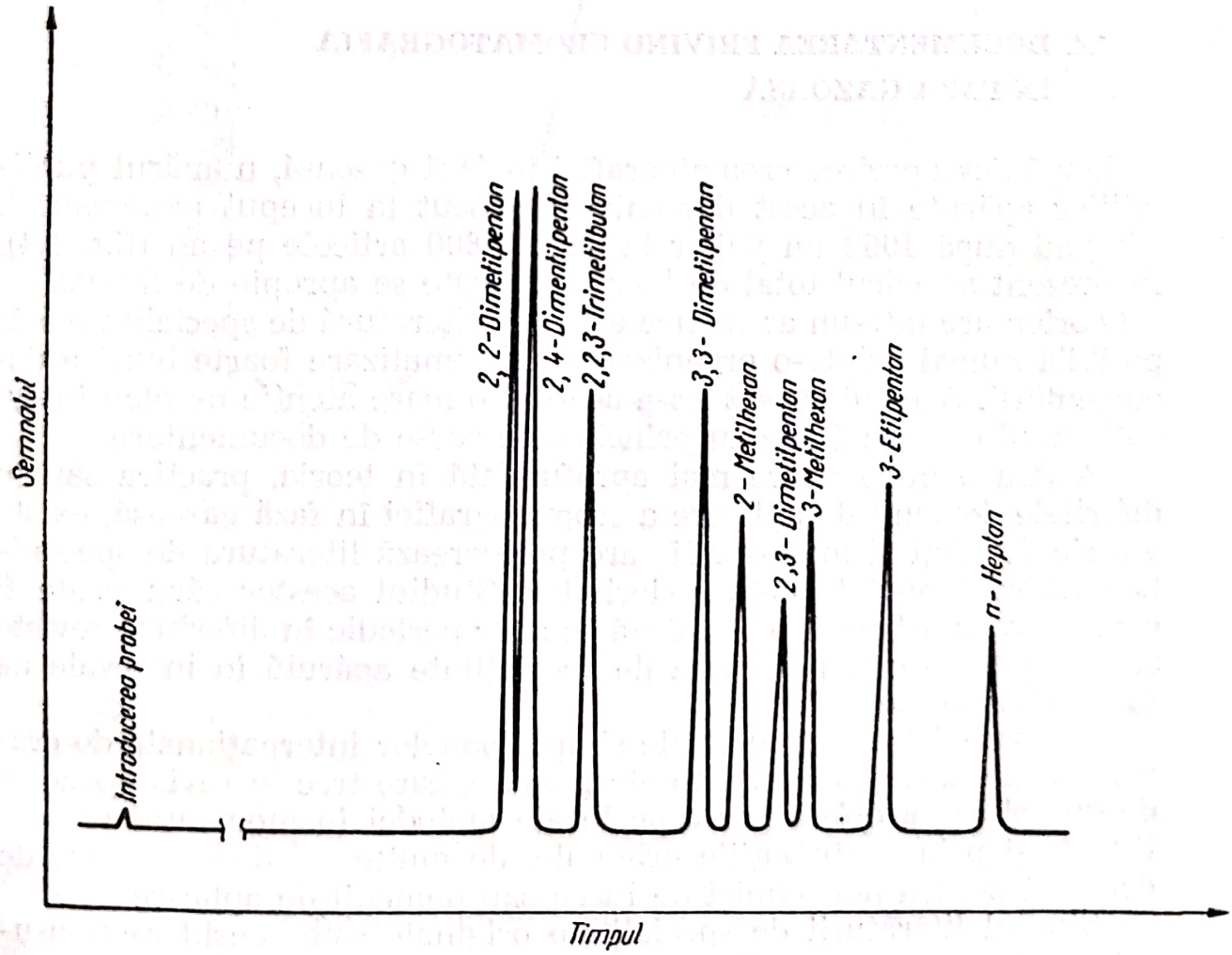


Fig. 1.3. Izomerii heptanului separați pe o coloană capilară cu scalan.

Scanned with OKEN Scanner

prin descompunerea lor termică în condiții controlate (piroliză), urmată de separarea cromatografică a produșilor de descompunere.

Sensibilitatea analizelor gaz-cromatografice depinde de detectorul întrebuințat. Cu detectori de conductibilitate termică se determină, de obicei, concentrații ale componentelor în probă de peste 0,1%. Detectorii de ionizare permit determinarea fracțiunilor de părți pe milion (1 p.p.m. $= 10^{-6}$).

Durata unei analize depinde de numărul componentelor probei și de tipul de coloană utilizat, fiind cuprinsă în general între cîteva minute și o oră.

Coloana cromatografică se termostatează la temperaturi cuprinse între temperatura camerei și circa 250 °C. Pentru scurtarea duratei de analiză, se poate ridica temperatura în cursul separării, realizînd cromatografia cu programare de temperatură.

În fig. 1.3 se dă un exemplu tipic de cromatogramă obținută la analiza unui amestec de hidrocarburi separate pe o coloană capilară.

1.4. DOCUMENTAREA PRIVIND CROMATOGRAFIA ÎN FAZA GAZOASĂ

După descoperirea cromatografiei în fază gazoasă, numărul publicațiilor apărute în acest domeniu a crescut la început exponențial, atingînd după 1962 un palier la circa 1 800 articole pe an (fig. 1.4). În prezent numărul total de lucrări apărute se apropie de 20 000.

O orientare într-un asemenea aflux de literatură de specialitate este posibilă numai printr-o organizare și sistematizare foarte bună a documentării. Acestui aspect i s-a acordat o mare atenție pe plan internațional. În anexa I se dau principalele surse de documentare.

Pentru o introducere mai aprofundată în teoria, practica sau în diferitele domenii de aplicare a cromatografiei în fază gazoasă, există o serie de cărți și monografii care prelucrează literatura de specialitate apărută pînă la data scrierii lor. Studiul acestor cărți poate fi completat cu articolele de sinteză ce apar periodic în diferitele reviste și care prelucrează literatura de specialitate apărută în intervale de timp determinate.

De mare folos sînt lucrările simpozioanelor internaționale de cromatografie, atît prin conferințele plenare, care trec în revistă stadiul de dezvoltare a diferitelor aspecte ale metodei în momentul respectiv, cît și prin contribuțiile originale, de multe ori deschizătoare de drumuri pentru noi tehnici de lucru sau domenii de aplicare.

Studiul literaturii de specialitate originale este considerabil ușurat prin :

Scanned with OKEN Scanner

— publicarea periodică a unor scurte rezumate ale lucrărilor de cromatografie apărute și sistematizarea lor cu ajutorul unor indici detaliați de materie ;

— publicarea periodică a titlurilor tuturor lucrărilor de cromatografie în fază gazoasă apărute în lume, împreună cu un index de

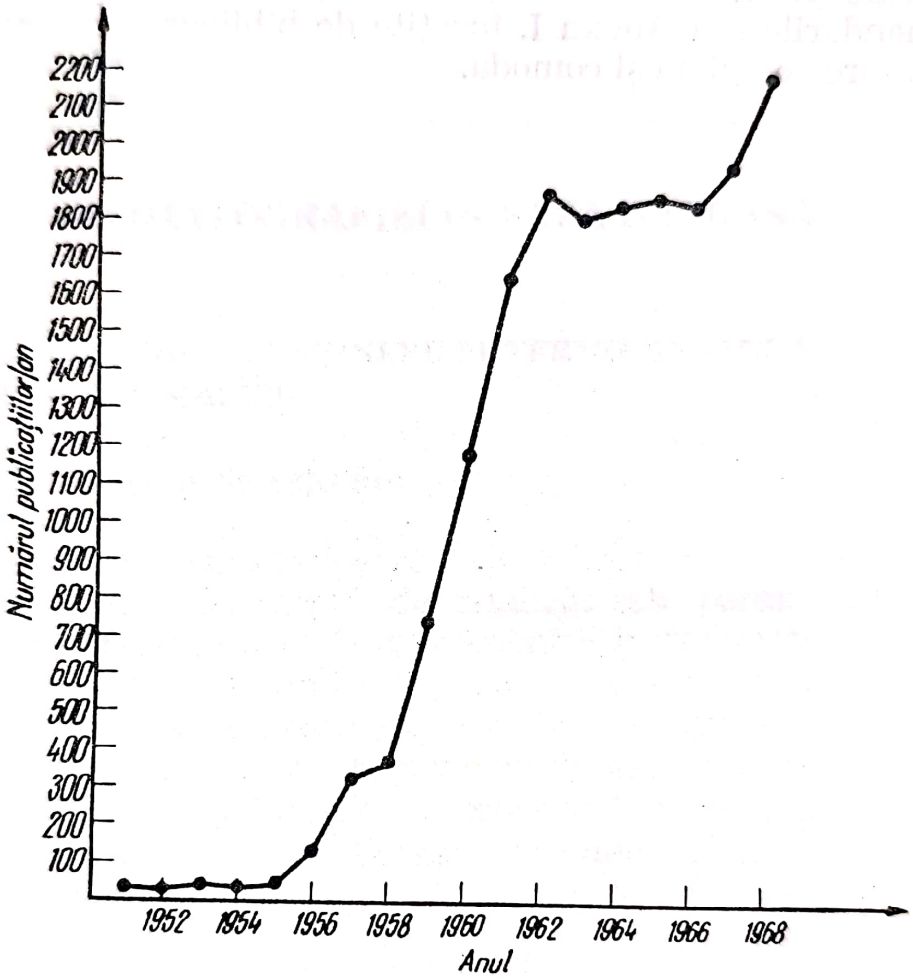


Fig. 1.4. Graficul numărului de publicații în domeniul gaz-cromatografiei.

materie. O contribuție importantă pentru documentare în acest sens îl are Preston Technical Abstracts Company, printr-un sistem de fișe perforate care apar săptămînal și care cuprind datele esențiale ale fiecărei lucrări apărute în acea săptămînă. Din ianuarie 1968, aceste rezumate apar și sub forma unei reviste lunare, întitulată „Gaz Chromatography Literature", prevăzută cu un index amănunțit de materie și autori.

Lucrările originale de cromatografie în fază gazoasă sînt răspîndite într-un număr foarte mare de reviste. Prin înființarea revistelor in-

Scanned with OKEN Scanner

ternaționale „Journal of Chromatography“ (1958), „Journal of Gas Chromatography“ (1963) [1] și „Chromatographia“ (1968), literatura de specialitate este din ce în ce mai concentrată în cîteva periodice, ceea ce evident înlesnește consultarea ei.

De un real folos practic sînt buletinele de informare ale principalelor firme producătoare de aparatură gaz-cromatografică.

Recomandările din Anexa I, însoțite de bibliografia citată, permit o documentare completă și comodă.

[1]) Care din 1969 apare sub titlul „Journal of Chromatography Science“.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

2

TEORIA CROMATOGRAFIEI ÎN FAZĂ GAZOASĂ

2.1. PARAMETRII DE REȚINERE ȘI TERMODINAMICA CROMATOGRAFIEI

2.1.1. Parametrii de reținere

Mărimea care caracterizează, din punct de vedere calitativ, un component *i* al amestecului de analizat este parametrul t_R, numit *timp de reținere*, măsurat de la momentul introducerii probei pînă la apariția maximului picului (v. fig. 1.2). Acesta se compune din timpul t_M, în care distanța dispozitiv de introducere a probei — detector este parcursă de eluent și de componentele care nu interacționează cu faza staționară și din întîrzierea provocată de interacțiunea componentelor cu faza staționară. Această întîrziere se numește *timp de reținere ajustat*, t'_R:

$$t'_R = t_R - t_M \tag{2.1}$$

Pentru ca timpii de reținere ai componentelor să difere între ei, trebuie ca acestea să migreze cu viteze diferite prin coloană. Această diferență de viteză de migrare rezultă din interacțiunea specifică a componentelor cu faza staționară.

Toate mărimile utilizate pentru identificarea componentelor separate derivă din timpul de reținere și se numesc *parametrii de reținere*. Timpul de reținere este dependent de aparatura și condițiile de lucru, și deci nu poate fi utilizat ca atare pentru caracterizarea unui component. El trebuie fie corectat și transformat într-un parametru independent de aparat, fie raportat la timpul de reținere al unei substanțe de referință, separată concomitent cu componentul respectiv în același cromatograf și în aceleași condiții. Corespunzător

se obțin două categorii de parametrii de reținere : absoluți și relativi, ale căror avantaje și dezavantaje vor fi discutate în continuare.

Valoarea absolută a timpului de reținere depinde de viteza liniară a eluentului u, în cm/s, care la rîndul ei, depinde de debitul eluentului F, în ml/s, și de dimensiunile coloanei. Dacă secțiunea liberă a coloanei este A_G, în cm^2, rezultă $u=F/A_G$. Din cauza compresibilității gazelor și a rezistenței opuse de coloană la trecerea eluentului, viteza variază de-a lungul coloanei în urma variației presiunii p a eluentului, și prin urmare, și a debitului. Notînd cu F_b debitul de eluent măsurat la presiunea atmosferică, p_b, și la temperatura debitmetrului, T_b, se obține debitul eluentului, F_0, la presiunea de ieșire din coloană, p_0, și la temperatura coloanei, T_c :

$$F_0=F_b\frac{T_c}{T_b}\frac{p_b-p_v}{p_0} \tag{2.2}$$

Mărimea p_v reprezintă presiunea de vapori a apei de care trebuie să se țină seama în cazul utilizării unui debitmetru cu săpun. În majoritatea cazurilor $p_b\simeq p_0$.

Notînd cu p_i presiunea de intrare în coloană a eluentului, presiunea medie, $\bar{p}$, va fi dată de $\bar{p}=p_0/j$, unde j este factorul de corecție pentru căderea de presiune în coloană, dat de relația [126] :

$$j=\frac{3}{2}\frac{(p_i/p_0)^2-1}{(p_i/p_0)^3-1}. \tag{2.3}$$

Valorile numerice ale factorului j sînt date în Anexa II. În acest fel, se obțin mărimile corectate pentru debitul mediu, respectiv pentru viteza medie a eluentului în coloană :

$$F=F_0j \text{ și } \bar{u}=u_0j.$$

Produsul dintre debitul de eluent, F_0, și timpul de reținere t_R: se numește *volum de reținere*, V_R, iar produsul $F_0t'_R$ este volumul de reținere ajustat, V'_R. Ținînd seama de factorul de corecție j, se obține timpul de reținere corectat, t^0_R, și volumul de reținere corectat, V^0_R:

$$V^0_R=jV_R, \quad t^0_R=jt_R \tag{2.4}$$

respectiv, timpul de reținere net, t_N, și volumul de reținere net, V_N,

$$V_N=jV'_R, \quad t_N=jt'_R \tag{2.5}$$

Produsul

$$V_M=t_M\bar{F}\simeq A_GL \tag{2.6}$$

Scanned with OKEN Scanner

reprezintă volumul fazei mobile sau „holdup"-ul gazos al coloanei de lungime L. Mai corect, produsul $t_M \bar{F}$ reprezintă „holdup"-ul gazos al coloanei plus volumul mort al conductelor de legătură între dispozitivul de introducere-coloană și coloană-detector. Întrucît mărimea spațiului extracoloană într-o aparatură corect asamblată este, în general, neglijabilă față de „holdup" ; volumul mort poate fi neglijat față de acesta din urmă, fiind valabilă relația (2.6).

Împărțind valoarea volumului de reținere cu cantitatea de fază staționară din coloană, w_S, în grame, se obține *volumul de reținere specific*, V_g^T, la temperatura coloanei T_c:

$$V_g^T = \frac{V_N}{w_S} \tag{2.7}$$

sau, raportat la 0 °C :

$$V_g = \frac{V_N}{w_S} \cdot \frac{273}{T_c} \cdot \tag{2.8}$$

Volumul de reținere specific este un parametru de reținere *absolut*, independent de aparatură și de condițiile de lucru, caracteristic pentru natura chimică a componentului respectiv și pentru faza staționară utilizată. Din punct de vedere teoretic este un parametru ideal, dar determinarea corectă a volumelor de reținere specifice este dificilă, fiind foarte sensibilă la erori în măsurarea presiunii, temperaturii și a cantității de fază staționară. Din acest motiv, în practică se folosesc cu mai mare succes parametrii de reținere *relativi*, care se introduc prin compararea timpilor de reținere a două componente din aceeași cromatogramă, dintre care una este luată ca standard. În acest fel se elimină necesitatea corecțiilor care introduc erorile amintite.

Un astfel de parametru de reținere relativ, numit *factor de separare* α_{ij}, este raportul volumelor sau al timpilor de reținere a două componente i și j din aceeași cromatogramă :

$$\alpha_{ij} = \frac{V_{Ri}^0}{V_{Rj}^0} = \frac{V_{Ri}}{V_{Rj}} = \frac{t_{Ri}}{t_{Rj}} \cdot \tag{2.9}$$

Dacă una din cele două componente, de exemplu j, nu interacționează cu faza staționară, atunci factorul de separare devine :

$$\alpha_{i0} = \frac{V_{Ri}}{V_{R0}} = \frac{t_{Ri}}{t_M} = \frac{1}{R_F} = \frac{L/t_M}{L/t_{Ri}} = \frac{\bar{u}}{\bar{u}_i} \tag{2.10}$$

Raportul R_F, numit *factor de reținere*, a fost primul parametru de reținere relativ utilizat în cromatografie și anume, pentru identifica-

Scanned with OKEN Scanner

rea componentelor separate pe hîrtie, unde el reprezintă raportul dintre distanţele de migrare ale componentului şi frontul fazei mobile.

Observînd că migrarea moleculelor unui component are loc numai cît timp acestea se află în faza mobilă, rezultă că factorul R_F reprezintă, de fapt, fracţiunea din timpul de reţinere t_R în care o moleculă se găseşte în faza mobilă, sau, probabilitatea ca ea să se găsească în faza mobilă. Altfel spus, considerînd totalitatea moleculelor unui component, factorul R_F reprezintă fracţiunea din totalul moleculelor, care, la echilibru, se află în faza mobilă. Această definiţie leagă procesul de migrare a unui component, de proprietăţile termodinamice ale sistemului bifazic eluent — fază staţionară. Raportul $R_F/(1—R_F)$ reprezintă, prin urmare, raportul dintre conţinutul de component în faza mobilă şi cel în faza staţionară, la echilibru :

$$\frac{R_F}{1-R_F} = \frac{c_M V_M}{c_S V_S} = \frac{V_M}{K V_S} \tag{2.11}$$

unde c_M şi c_S reprezintă concentraţia componentului în faza mobilă, respectiv în faza staţionară, V_M şi V_S sînt volumele fazei mobile, respectiv staţionare, iar raportul :

$$K = \frac{c_S}{c_M} \tag{2.12}$$

este *coeficientul cromatografic de repartiţie* al componentului între cele două faze. Din relaţia (2.11) se obţine formula clasică pentru factorul R_F [180] :

$$R_F = \frac{V_M}{V_M + K V_S} = \frac{t_M \bar{F}}{t_R \bar{F}} = \frac{V_M}{V_M + V_N} \tag{2.13}$$

de unde rezultă :

$$V_N = K V_S \tag{2.14}$$

Această expresie corelează parametrul de reţinere V_N, cu proprietăţile termodinamice de echilibru ale sistemului exprimate prin coeficientul K şi, din acest motiv, este de o importanţă fundamentală pentru cromatografie.

Raportul dintre conţinutul de component în faza staţionară şi conţinutul lui în faza mobilă se numeşte *factor de capacitate,* sau raport de repartiţii, k, şi se defineşte prin relaţia :

$$k = \frac{c_S}{c_M} \cdot \frac{V_S}{V_M} = K \frac{V_S}{V_M} . \tag{2.15}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru coloane capilare, în care faza staționară lichidă este depusă pe pereții interiori ai coloanei sub forma unui film subțire de grosime d_L, foarte mică în raport cu raza capilarei r_0 se poate scrie [134] :

$$k = K\frac{V_L}{V_M} = K\frac{A_L}{A_M} = K\frac{\pi r_0^2 - \pi (r_0 - d_L)^2}{\pi (r_0 - d_L)^2} = Kd_L\frac{2r_0 - d_L}{(r_0 - d_L)^2} \simeq K\frac{2d_L}{r_0} \tag{2.15'}$$

unde V_L este volumul fazei staționare lichide și A_L — secțiunea fazei lichide.

Ținînd seama de relațiile (2.11) și (2.15), rezultă următoarea relație între factorul de reținere, R_F, și factorul de capacitate, k :

$$R_F = \frac{1}{1+k}. \tag{2.16}$$

Un alt parametru relativ de reținere, diferit de factorul de separare α, este raportul timpilor sau volumelor de reținere ajustate a două componente, i și j, numit *reținere relativă* :

$$r_{ij} = \frac{V_{gi}}{V_{gj}} = \frac{V_{Ni}}{V_{Nj}} = \frac{V'_{Ri}}{V'_{Rj}} = \frac{t'_{Ri}}{t'_{Rj}} = \frac{k_i}{k_j} = \frac{K_i}{K_j}. \tag{2.17}$$

Dacă una din cele două componente este substanța standard, s, atunci reținerea relativă servește la caracterizarea celuilalt component, i ; $r_{is} = t'_{Ri}/t'_{Rs}$. Cunoscînd volumul specific de reținere al substanței standard, pentru o fază staționară și o temperatură dată, se poate determina volumul de reținere specific al componentului i, cu relația : $V_{gi} = r_{is}V_{gs}$. Ca substanțe standard se întrebuințează parafinele normale cu timpii de reținere cei mai apropiați de ai componentului i. Dacă se folosesc alte substanțe de referință, atunci trebuie date și reținerile relative, r_{sz} ale acestor substanțe față de o parafină normală. Reținerea relativă a componentului i, raportată la parafina normală cu z atomi de carbon în moleculă, este, în acest caz : $r_{iz} = r_{is}r_{sz}$. Anticipînd considerațiile care urmează în acest paragraf privind legătura între parametrii de reținere și proprietățile termodinamice ale sistemului, se amintește că există o legătură liniară între logaritmul parametrilor de reținere ai membrilor unei serii omologe și numărul z de atomi de carbon din molecula lor. Astfel că, se poate exprima, în mod simplu, reținerea relativă a unui component i în raport cu oricare termen al unei serii omologe, dacă se cunoaște reținerea relativă în raport cu un reprezentant al acestei serii. S-a propus, de exemplu, ca toate reținerile relative să fie raportate la standardul fundamental n-nonan [64]. Cunoscînd reținerea relativă r_{iz} a unui

Scanned with OKEN Scanner

component i, față de o parafină normală cu z atomi de carbon, se poate calcula așa-numitul indice de n-nonan $r_{i9}=r_{iz}r_{z9}$.

Pe avantajul liniarității reprezentării logaritmice a parametrilor de reținere se bazează introducerea parametrului cel mai frecvent utilizat în prezent pentru caracterizarea calitativă a unui component. Acest parametru, numit *indice de reținere* [152, 258] este definit prin relația :

$$I_i=100\left[z+\left(\frac{\lg V_{Ni}-\lg V_{Nz}}{\lg V_{N(z+1)}-\lg V_{Nz}}\right)\right]=100\left[z+\left(\frac{\lg t'_{Ri}-\lg t'_{Rz}}{\lg t'_{R(z+1)}-\lg t'_{Rz}}\right)\right]=$$

$$=100\left[z+\left(\frac{\lg r_{iz}}{\lg r_{(z+1)z}}\right)\right] \qquad (2.18)$$

cu $$t'_{Rz}\leqslant t'_{Ri}\leqslant t'_{R(z+1)}.$$

unde z și $(z+1)$ reprezintă numărul de atomi de carbon a două hidrocarburi normale învecinate cu componentul i. Din definiție rezultă că, indicele de reținere pentru o hidrocarbură liniară cu z atomi de carbon este $I=100\,z$, iar componentul i poate fi considerat ca o hidrocarbură normală ipotetică, cu un număr fracționar de atomi de carbon, cuprins între z și $(z+1)$.

Determinarea practică a indicelui de reținere prin adăugarea la amestecul de analizat a două hidrocarburi normale care satisfac condiția (2.18) — se poate face cu precizie ridicată. În Anexa III se dă o nomogramă pentru calculul indicelui de reținere [123].

2.1.2. Coeficienții cromatografic și termodinamic de repartiție

Prin relația (2.12) a fost definit coeficientul cromatografic de repartiție K. Trebuie, însă, să se facă deosebire între acesta și coeficientul termodinamic de repartiție $\bar{K}$ [127], care reprezintă raportul activităților componentului în faza staționară și în cea mobilă, la echilibru :

$$\bar{K}=\frac{a_S}{a_M}=\frac{\gamma_S c_S}{\gamma_M c_M} \qquad (2.19)$$

unde γ_S și γ_M sînt coeficienții de activitate corespunzători. Pe de altă parte, activitatea unei substanțe este definită cu ajutorul potențialului chimic, μ :

$$\mu=\mu^0+RT\ln a \qquad (2.20)$$

unde μ^0 este potențialul standard. La echilibru, potențialele chimice ale componentului i, în cele două faze, sînt egale :

$$\mu_S^0 + RT \ln a_S = \mu_M^0 + RT \ln a_M \tag{2.21}$$

astfel că variația entalpiei libere molare standard a procesului de distribuție între faze este :

$$\Delta \bar{G}^0 = \Delta \mu^0 = -RT \ln \frac{a_S}{a_M} = -RT \ln \bar{K} \tag{2.22}$$

de unde :

$$\bar{K} = e^{-\frac{\Delta \bar{G}^0}{RT}} = e^{-\left(\frac{\Delta \bar{H}^0 - T\Delta \bar{S}^0}{RT}\right)} \tag{2.23}$$

$\Delta \bar{H}^0$ și $\Delta \bar{S}^0$ reprezintă variația entalpiei, respectiv a entropiei molare standard, iar R — constanta gazelor. Relația dintre coeficientul termodinamic de repartiție, $\bar{K}$, și cel cromatografic, K, rezultă din definițiile lor :

$$K = \frac{c_S}{c_M} = \frac{a_S \gamma_M}{a_M \gamma_S} = \frac{\gamma_M}{\gamma_S} \bar{K}. \tag{2.24}$$

2.1.3. Izotermele de repartiție și parametrii de reținere

Funcția $c_S = f(c_M)$ scrisă sub forma :

$$c_S = K c_M = \frac{\gamma_M}{\gamma_S} \bar{K} c_M \tag{2.25}$$

reprezintă izoterma de repartiție (prin dizolvare, adsorbție etc.) a componentului i între cele două faze. În general, coeficienții de activitate variază cu concentrația și, prin urmare, izotermele (2.25) sînt neliniare. În condițiile de lucru ale cromatografiei gazoase, însă, datorită diluției mari a componentelor, coeficienții de activitate sînt, de obicei, constanți, astfel că izoterma este liniară (cromatografie liniară).

Valoarea numerică a coeficienților de activitate depinde de *starea de referință* aleasă ; valorile numerice ale mărimilor $\Delta \bar{G}^0$, $\Delta \bar{H}^0$, $\Delta \bar{S}^0$ și $\bar{K}$ depind, de asemenea, de alegerea stării de referință, precum și de unitățile în care se exprimă concentrațiile. Acest fapt are o mare importanță, de exemplu la determinarea entalpiilor libere ale proceselor de repartiție, respectiv a entalpiilor și entropiilor corespunză-

Scanned with OKEN Scanner

toare ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), pe baza legăturii între parametrii de reținere și funcțiile termodinamice (2.7), (2.14), (2.23) și (2.24) :

$$V_g^T = \frac{V_S}{w_S} e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

ΔG este variația entalpiei libere de sorbție, în general diferită de variația entalpiei libere standard $\Delta \bar{G}^0$ de sorbție. Procesele de sorbție fiind în general exoterme ($\Delta G < 0$), coeficientul cromatografic de repartiție, respectiv volumul de reținere specific, vor scădea cu creșterea temperaturii. Se poate considera $\Delta G \simeq \Delta \bar{G}^0$ numai dacă starea sistemului este apropiată de cea de referință, cu $\gamma \approx 1$ și $a \approx c$.

Pentru faza mobilă gazoasă se alege ca stare de referință starea gazelor ideale. Concentrațiile se exprimă în unități de presiune. În acest caz, în locul activității componentului i se folosește fugacitatea : $f_i = \gamma_{Mi} p_i$, unde p_i este presiunea parțială a componentului i. Coeficientul de activitate γ_{Mi} evaluează abaterea de la legea gazelor ideale și este diferit de 1 numai la temperaturi joase și presiuni înalte. Deoarece condițiile în care se efectuează separările cromatografice, sînt în primă aproximație, cele ale stării de referință, în majoritatea cazurilor se poate lua $\gamma \approx 1$. Evident, în aceste condiții starea standard este realizată la o presiune parțială $p_i = 1$ atm.

Corecția de fugacitate pentru un gaz poate fi calculată cu relația generală [190] :

$$f = \gamma_M p = p e^{p(B - V^m)/RT} \tag{2.26}$$

unde V^m este volumul molar al gazului, iar B este cel de al doilea coeficient virial pentru interacțiunile moleculare în gazul respectiv. Pentru un amestec de două gaze diferite, de exemplu eluentul M și componentul i, cu presiunea totală p și presiunea parțială a componentului dată de presiunea lui de saturație, p_i^0, fugacitatea componentului în eluent se determină cu relația [50] :

$$f_i^0 = \gamma_{Mi} p_i^0 = p_i^0 \exp\left[\frac{p_i^0}{RT}(B_{ii} - V_i^m) - \frac{p}{RT}(2B_{Mi} - V_i^m)\right] \tag{2.27}$$

unde B_{Mi}, respectiv B_{ii} reprezintă al doilea coeficient de virial pentru interacțiunea moleculelor componentului cu moleculele eluentului, respectiv a moleculelor componentului între ele.

2.1.3.1. **Cromatografia gaz-lichid.** Procesul elementar de repartiție în cromatografia gaz-lichid constă în dizolvarea componentelor probei

Scanned with OKEN Scanner

în faza staționară lichidă. Acest proces este descris de legea lui Henry sau de legea lui Raoult.

Pentru soluții se definesc, în general, două stări de referință. Prima este o soluție infinit diluată a componentului i, cu $a_i = \gamma_{Li} c_i$. Coeficientul de activitate evaluează abaterea de la legea lui Henry, care, scrisă sub forma :

$$\frac{w_{Li}}{V_L} = \mathcal{H} p_i \tag{2.28}$$

reprezintă izoterma de dizolvare a componentului i în dizolvantul respectiv. w_{Li} este cantitatea de gaz (în grame) dizolvată în volumul V_L de dizolvant (exprimat în ml) la presiunea parțială p_i (în atm), iar $\mathcal{H}$ este constanta lui Henry. În condițiile experimentale ale separărilor cromatografice este valabilă, în general, legea lui Henry ($\gamma_{Li} \approx 1$). Cunoscînd solubilitățile componentelor în faza staționară lichidă, se pot ușor calcula parametrii de reținere respectivi, deoarece :

$$K = \bar{K} = \frac{\mathcal{H} RT}{M} \cdot \tag{2.29}$$

M este masa moleculară a componentului i (în g/mol), iar constanta gazelor are valoarea $R = 82{,}05$ ml · atm/mol · grd. Însă, sînt disponibile puține date asupra solubilităților, încît relațiile (2.28 și 2.29) sînt mai des utilizate invers, adică pentru determinarea solubilităților prin metoda cromatografiei în fază gazoasă.

A doua stare de referință utilizată pentru soluția unui component în faza staționară este componenta pură în stare lichidă. În acest caz, izoterma de dizolvare este dată de legea lui Raoult :

$$p_i = \gamma_i x_i p_i^0 \quad \text{sau} \quad \frac{x_i}{p_i} = \frac{1}{\gamma_i p_i^0} \tag{2.30}$$

unde p_i este presiunea parțială a componentului i, a cărei fracție molară în faza lichidă este x_i, iar presiunea vaporilor saturați p_i^0. Coeficientul de activitate γ_i evaluează în acest caz abaterea de la legea lui Raoult și nu mai poate fi neglijat, deoarece această stare de referință este departe de condițiile utilizate în cromatografia gazoasă, în care faza lichidă reprezintă, totdeauna, o soluție foarte diluată a componentului i. Valoarea lui γ_i poate fi, în general, considerată constantă (γ_i^0), tocmai datorită diluției practic infinite a componentului

Scanned with OKEN Scanner

în faza staționară. Considerînd, în primă aproximație, că vaporii componentului i se comportă ca un gaz ideal, rezultă :

$$p_i = \frac{n_{Gi} RT}{V_M} = c_{Gi} RT \tag{2.31}$$

și

$$x_i = \frac{n_{Li}}{n_{Li} + n_L} \approx \frac{n_{Li}}{n_L} \tag{2.32}$$

unde cu n_{Gi} și n_{Li} s-a notat numărul de moli de component i în faza gazoasă, respectiv lichidă, iar n_L este numărul de moli de fază staționară lichidă. Deoarece $n_L = V_L / V_L^m$, unde V_L^m este volumul molar al fazei staționare lichide, se obține :

$$x_i = \frac{n_{Li} V_L^m}{V_L} = c_{Li} V_L^m \tag{2.33}$$

și deci :

$$c_{Li} = K c_{Gi} = \frac{RT}{V_L^m \gamma_i^0 p_i^0} c_{Gi} \tag{2.34}$$

adică, legea lui Raoult scrisă sub forma izotermei de dizolvare, utilizînd în locul presiunilor parțiale, p_i, și a fracțiilor molare, x_i, concentrațiile molare respective, c_{Li} și c_{Gi}.

Pe baza relației (2.14) și din cele de mai înainte, rezultă :

$$V_N = \left(\frac{RT}{\gamma_i^0 p_i^0}\right) \frac{V_L}{V_L^m} = \frac{RT w_L}{\gamma_i^0 p_i^0 M_L} \tag{2.35}$$

unde M_L este masa moleculară a fazei staționare lichide. Utilizînd relațiile (2.7) și (2.8), se obține pentru volumul de reținere specific expresia :

$$V_g^T = \frac{RT}{\gamma_i^0 p_i^0 M_L}, \tag{2.36}$$

respectiv raportat la 0 °C :

$$V_g = \frac{273\,R}{\gamma_i^0 p_i^0 M_L}. \tag{2.37}$$

Exprimînd p_i^0 în mm Hg și cu $R = 6{,}3 \cdot 10^4$ ml · mm Hg/mol · grd, rezultă :

$$V_g = \frac{1{,}7 \cdot 10^7}{\gamma_i^0 p_i^0 M_L}. \tag{2.38}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se ține cont și de interacțiunile moleculare în faza mobilă, trebuie să se înlocuiască presiunea parțială, p_i^0, cu fugacitatea :

$$V_g = \frac{1{,}7 \cdot 10^7}{\gamma_i^0 f_i^0 M_L} = \frac{1{,}7 \cdot 10^7}{\gamma_i^0 \gamma_{Mi}^0 p_i^0 M_L}. \tag{2.39}$$

Pentru a putea calcula volumele specifice de reținere, trebuie cunoscute valorile coeficienților de activitate. Deducerea acestora din urmă pe cale teoretică constituie o problemă a mecanicii cuantice moleculare și a mecanicii statistice, care încă n-a fost rezolvată satisfăcător decît în cîteva cazuri simple, cu toate că există în prezent mai multe teorii ale soluțiilor. Asupra forțelor de interacțiune moleculară în soluții se va reveni ulterior (v. 2.7). Pentru calcularea celui de al doilea coeficient virial există, de asemenea, diferite formule deduse, de exemplu, din principiul stărilor corespondente [182].

Coeficientul de activitate γ_i^0 se poate scrie ca produsul a doi factori : unul dependent de temperatură (γ_T) și unul aterman (γ_a). Aceasta rezultă din relația dintre coeficientul γ_i^0 și variația entalpiei libere de dizolvare a componentului în stare lichefiată, ΔG^{am}, respectiv a entalpiei ΔH^{am} și entropiei ΔS^{am} de amestecare :

$$\ln \gamma_i^0 = \frac{\Delta G^{am}}{RT} = \frac{\Delta H^{am}}{RT} - \frac{\Delta S^{am}}{R} = \ln \gamma_T + \ln \gamma_a. \tag{2.40}$$

Prin integrarea ecuației lui Clausius-Klapeyron se obține pe de altă parte :

$$p_i^0 = e^{-\frac{\Delta H^v}{RT}} e^{2{,}3\,C} \tag{2.41}$$

unde ΔH^v este entalpia de vaporizare, iar C este o constantă. Cîteva operații algebrice simple duc la următoarea expresie a produsului $p_i^0 \gamma_T$:

$$\gamma_T p_i^0 = e^{2{,}3\,C} \exp\left[-\frac{\Delta H^v + \Delta H^{am}}{RT}\right] = e^{2{,}3\,C} \exp\left[-\frac{\Delta H^e}{RT}\right] \tag{2.42}$$

ΔH^e este entalpia de evaporare a componentului i din soluție. Definind o constantă, a, prin raportul :

$$a = \frac{\Delta H^e}{\Delta H^v} \tag{2.43}$$

Scanned with OKEN Scanner

se obține [214] cu ajutorul relației (2.37) :

$$\lg V_g = -a \lg p_i^0 + \lg \frac{1{,}7 \cdot 10^7}{\gamma_a M_L} + C(a-1) \qquad (2.44)$$

Valabilitatea acestei relații a fost confirmată de multe date experimentale [112], care demonstrează (fig. 2.1, *a*) dependența liniară $\lg V_g = f(\lg p_i^0)$ pentru o serie omologă. Ținînd seama și de interacțiunile moleculare în faza mobilă, cu relația (2.27) și (2.39), se poate scrie :

$$\ln V_g = \ln \frac{1{,}7 \cdot 10^7}{\gamma_i^0 p_i^0 M_L} - \frac{p_i^0}{RT}(B_{ii} - V_i^m) + \frac{\bar{p}}{RT}(2B_{Mi} - V_i^m) \qquad (2.45)$$

Se obține, deci, [50] o relație liniară între $\lg V_g$ și presiunea medie în coloană $\bar{p}$, de forma :

$$\lg V_g = \text{const.} + \frac{\bar{p}}{2{,}3\,RT}(2B_{Mi} - V_i^m). \qquad (2.46)$$

Reprezentările $\lg V_g = f(\bar{p})$ sînt drepte cu pante diferite în funcție de natura eluentului (fig. 2.1, *b*) și care extrapolate la $\bar{p} = 0$, dau aceeași ordonată la origine, din care se poate determina γ_{0i}. Din panta dreptelor se determină valorile B_{Mi} pentru fazele mobile respective.

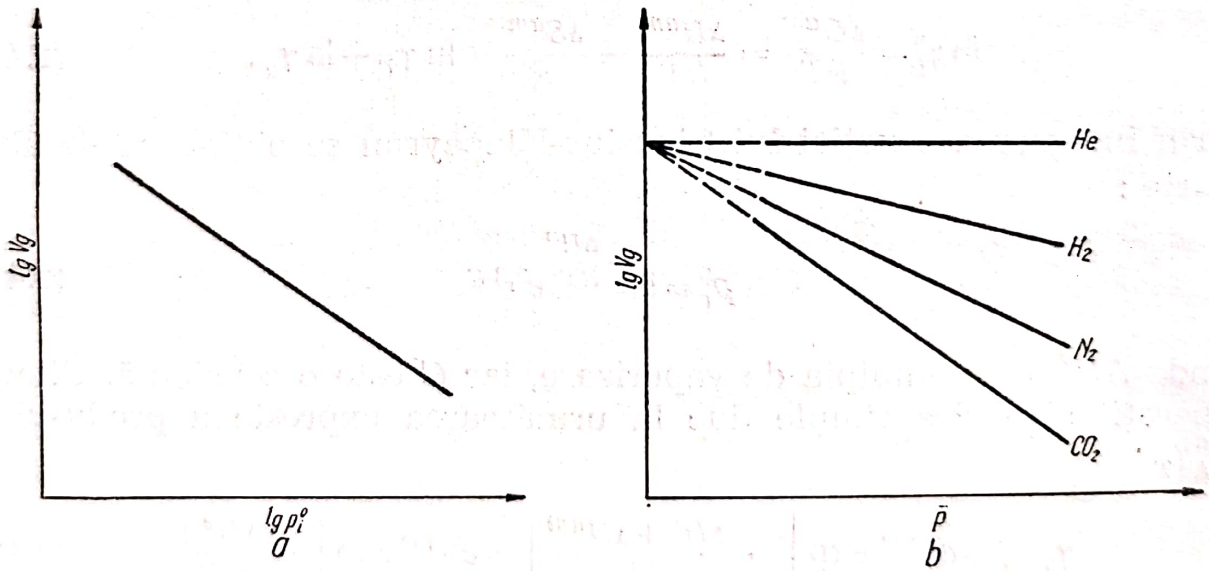


Fig. 2.1. Variația volumului de reținere :
a — cu presiunea de saturație a componentului; *b* — cu presiunea fazei mobile.

Interacțiunile component — eluent sînt mai pronunțate cînd eluentul este CO_2 cau N_2. Dreptele (fig. 2.1, *b*) sînt în aceste cazuri mai înclinate, în timp ce cu He ca eluent, mărimea V_g nu variază practic cu presiunea.

Scanned with OKEN Scanner

În acest caz coeficientul de activitate γ_i^0 este dat de relația :

$$\ln \gamma_i^0 = \ln \frac{1{,}7 \cdot 10^7}{p_i^0 M_L V_g} - \frac{p_i^0 [B_{il} - V_i^m]}{RT}. \qquad (2.47)$$

În general, nu este permis să se înlocuiască fugacitatea f_i^0 cu presiunea p_i^0, deoarece abaterea de la idealitate a vaporilor componentului i poate fi însemnată.

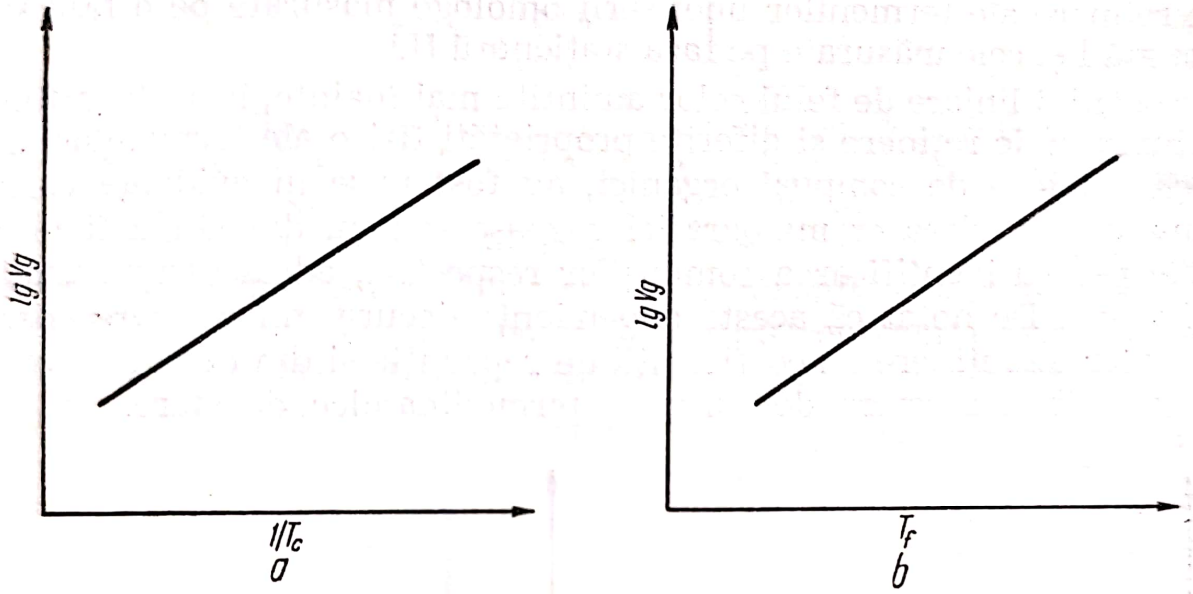


Fig. 2.2. Variația volumului de reținere :
a — cu temperatura coloanei; b — cu temperatura de fierbere a componentului.

Cu relațiile (2.41) și (2.44) se obține legea de variație a volumului specific de reținere, V_g, cu temperatura :

$$\lg V_g = \frac{\Delta H^v}{2{,}3\,RT} + \text{const.} \qquad (2.48)$$

Reprezentarea $\lg V_g = f(1/T)$ este, de asemenea, o dreaptă (fig. 2.2, *a*).

Pe de altă parte, din regula lui Trouton pentru o serie omologă rezultă :

$$\Delta H^v = 23\,T_f = C_1 + C_2 z \qquad (2.49)$$

unde T_f este temperatura de fierbere a componentului i, iar C_1 și C_2 sînt constante. Din această expresie se obțin alte două relații importante :

$$\lg V_{gl} = C_3 T_{fl} + C_4 \qquad (2.50)$$

și

$$\lg V_{gl} = C_5 z + C_6 \qquad (2.51)$$

Scanned with OKEN Scanner

Reprezentînd grafic lg V_f în funcţie de T_p sau z, pentru o serie omologă se obţin drepte de forma celor din fig. 2.2, *b* (respectiv (fig. 2.3). Pentru două faze staţionare diferite, I şi II, ţinînd seama de relaţia (2.44) rezultă :

$$\lg V_{gi}^{I} = \lg V_{gi}^{II} + \lg \frac{M_L^{II}}{M_L^{I}} + \lg \frac{\gamma_a^{II}}{\gamma_a^{I}} = \lg V_{gi}^{II} + \text{const.} \qquad (2.52)$$

ceea ce arată, din nou, o dependenţă liniară (fig. 2.4), între volumele de reţinere ale termenilor unei serii omologe măsurate pe o fază staţionară I şi cele măsurate pe faza staţionară II.

Legităţi liniare de felul celor amintite mai înainte, între logaritmul volumului de reţinere şi diferite proprietăţi fizice ale termenilor unei serii omologe de compuşi organici, au fost puse în evidenţă curînd după descoperirea cromatografiei gazoase şi s-au dovedit a fi foarte utile pentru identificarea compuşilor respectivi, adică pentru analize calitative. De notat că aceste dependenţe decurg din corelarea parametrilor de reţinere cu coeficienţii de repartiţie şi din dependenţa exponenţială a acestora de funcţiile termodinamice de stare.

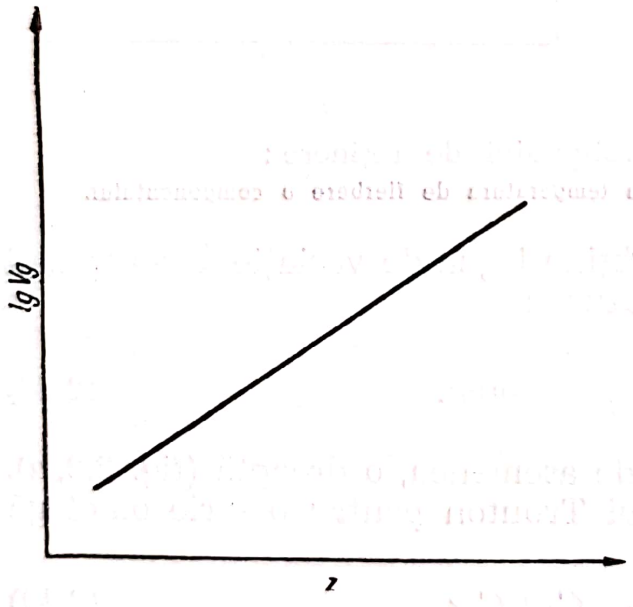


Fig. 2.3. Variaţia volumului de reţinere cu numărul atomilor de carbon din moleculă.

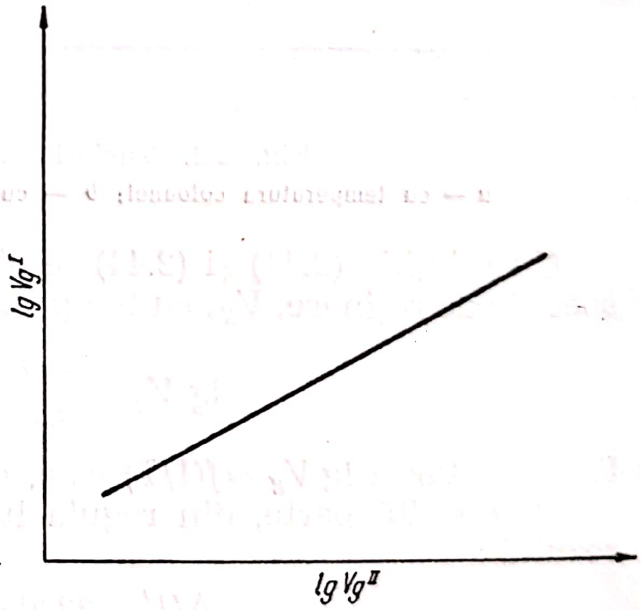


Fig. 2.4. Variaţia volumului de reţinere într-o serie omologă, pe două faze staţionare diferite.

Avantajul definirii indicelui de reţinere, *I*, prin logaritmul volumelor sau timpilor de reţinere, relaţia (2.18), despre care s-a amintit, devine acum evident, deoarece variaţia acestui parametru de-a lungul

Scanned with OKEN Scanner

unei serii omologe este, de asemenea, liniară. Ținînd cont, de exemplu, de relațiile (2.17) și (2.48), rezultă că variația reținerii relative, r_{ij}, cu temperatura este de forma :

$$r = a + \frac{b}{T} \tag{2.53}$$

unde a și b sînt constante. Avînd relația (2.18) între reținerea relativă, r, și indicele de reținere, I, rezultă și legea de variație a acestuia din urmă cu temperatura [61] :

$$I = 100\left[\frac{aT+b}{cT+d} + z\right] \tag{2.54}$$

unde a, b, c și d sînt constante. În cazurile în care $a=c=0$, respectiv $b=d=0$ sau $aT+b=cT+d$, indicele de reținere, I, nu depinde de temperatură, cu toate că reținerea relativă, r, variază cu temperatura. În practică se observă, în multe cazuri, o variație foarte slabă a lui I cu temperatura, dar nu o constanță riguroasă. Cînd $aT+b \neq cT+d$, variația lui I cu temperatura reprezintă curbe, care de cele mai multe ori pot fi aproximate prin drepte de forma :

$$I = a'T + b' \tag{2.55}$$

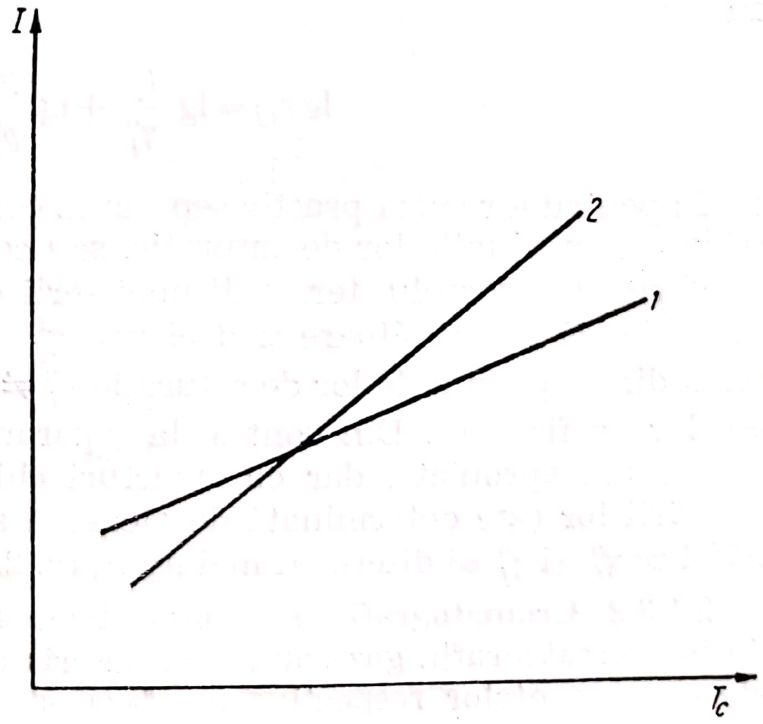


Fig. 2.5. Variația indicelui de reținere cu temperatura coloanei :
1 — pentru componentul i;
2 — pentru componentul j.

reprezentate în fig. 2.5. Asemenea reprezentări sînt foarte utile pentru alegerea temperaturii coloanei la analiza unui amestec multicomponent. După cum se vede în fig. 2.5, ordinea de apariție a două

Scanned with OKEN Scanner

componente i și j poate fi modificată în funcție de temperatura coloanei. Aceasta are deosebită importanță practică pentru cazul cînd concentrațiile componentelor i și j diferă considerabil : în acest caz este mai avantajos să se separe prima dată componentul mai puțin concentrat. De asemenea, alegerea temperaturii de separare trebuie astfel făcută, încît să fie cît mai departe de cea corespunzătoare intersecției celor două drepte la care separarea nu mai este posibilă.

Un exemplu în acest sens îl oferă separarea octanului de cicloheptan, pe scalan. Din Anexa IV rezultă că această pereche de componente nu poate fi separată la 67 °C ($I=800{,}0$). La temperaturi mai joase cicloheptanul apare înaintea octanului, iar la temperaturi peste 67 °C octanul precede cicloheptanul.

Din legătura între izotermele de repartiție, sau mai precis legea lui Raoult, și parametrii de reținere, rezultă încă o relație fundamentală pentru procesul elementar de separare în cromatografia gaz-lichid. Cu ajutorul relației (2.36) se obține următoarea expresie pentru reținerea relativă a două componente i și j [108] :

$$r_{ij}=\frac{V_{gi}}{V_{gj}}=\frac{\gamma_j^0 p_j^0}{\gamma_i^0 p_i^0}$$

sau

$$\lg r_{ij}=\lg\frac{\gamma_j^0}{\gamma_i^0}+\lg\frac{p_j^0}{p_i^0} \qquad (2.56)$$

adică : pentru a realiza practic separarea componentelor i și j ($r_{ij}\neq 1$), trebuie ca presiunile lor de saturație, sau coeficienții lor de activitate, să difere. De exemplu, termenii unei serii omologe — avînd o structură chimică asemănătoare și deci $\gamma_i^0\approx\gamma_j^0$ — se separă pe baza diferenței dintre presiunile lor de saturație $p_i^0\neq p_j^0$, respectiv dintre punctele lor de fierbere. Din contră, la separarea substanțelor cu puncte de fierbere apropiate, dar cu structuri chimice diferite, eficacitatea separării lor este determinată de alegerea adecvată a faze staționare, astfel ca γ_i^0 și γ_j^0 să difere cît mai mult, (v. 2.7).

2.1 3.2. **Cromatografia gaz-solid.** Procesul elementar de repartiție în cromatografia gaz-solid este descris de izotermele de adsorbție ale componentelor respective pe faza staționară solidă. De obicei aceste izoterme sînt de tip Langmuir :

$$\frac{w_{Si}}{w_S}=\frac{ap_i}{1+bp_i} \qquad (2.57)$$

Scanned with OKEN Scanner

unde w_{Si} este cantitatea de component gazos i (în grame) adsorbită pe cantitatea w_S (în grame) de adsorbant solid, iar a și b sînt constante. Scrisă sub forma :

$$\frac{(w_{Si}/w_S)}{p_i} = \frac{a}{1+bp_i} = K' \tag{2.58}$$

izoterma de adsorbție reprezintă o formă a coeficientului cromatografic de repartiție, K', care poate fi ușor transformat în K prin utilizarea concentrațiilor molare în loc de p_i și w_{Si}/w_S. Se observă că, coeficentul de repartiție este în general o funcție de presiunea parțială, p_i, și, pentru valori foarte mici ale acesteia, devine o constantă (cromatografie liniară). Cunoscînd din literatura de specialitate izotermele de adsorbție pentru componentele care urmează să fie separate, se pot determina constantele a și b și se pot calcula astfel coeficienții cromatografici de repartiție și parametrii de reținere respectivi.

Ca stare de referință se alege starea de diluție infinită a componentei i pe suprafața adsorbantului.

Izoterma de tip Langmuir descrie numai adsorbția în strat monomolecular, care constituie un caz particular al procesului general de adsorbție în straturi multimoleculare descrisă de teoria generală a lui Brunauer, Emett și Teller. Expresia izotermei de tip B.E.T. este :

$$\frac{p_i/p_i^0}{V_{Si}(1-p_i/p_i^0)} = \frac{1}{V_m E} + \left(\frac{E-1}{V_m E}\right)\frac{p_i}{p_i^0} \tag{2.59}$$

V_{Si} este volumul componentului i adsorbit ; V_m — volumul corespunzător formării unui strat de adsorbție monomolecular, iar E este definit prin relația :

$$E = e^{(\Delta H^a - \Delta H^l)/RT} \tag{2.60}$$

unde H^a este căldura de adsorbție a componentului i în stratul monomolecular, iar ΔH^l este căldura sa de lichefiere. În funcție de raportul $\Delta H^a/\Delta H^l$ se disting diferite cazuri, corespunzătoare celor șase tipuri de izoterme de adsorbție găsite experimental.

Din cauza abaterilor mai pronunțate de la liniaritate ale izotermelor de adsorbție, domeniul de utilizare a cromatografiei gaz-solid, este mult limitat față de cel al cromatografiei gaz-lichid, fiind restrîns la concentrații foarte mici ale componentelor.

Scanned with OKEN Scanner

În cromatografia gaz-solid, dependența de temperatură a volumului de reținere este dată de o relație analogă cu relația (2.48) :

$$\lg V_g = \frac{\Delta H^d}{2{,}3RT} + \text{const.} \tag{2.61}$$

ΔH^d fiind căldura de desorbție a componentului de pe faza staționară solidă.

Dacă în coloană au loc simultan mai multe procese de repartiție, de natură diferită (notate cu indicii 1, 2, 3 . . .) și cu entalpii libere de sorbție diferite : ΔG_1, ΔG_2, . . ., — de exemplu dizolvarea componentelor în una sau mai multe faze lichide și adsorbția pe un suport cu o suprafață energetic eterogenă —, atunci volumul specific de reținere global va fi dat de suma volumelor de reținere ale proceselor parțiale [37] :

$$V_g = \frac{V_{S1}}{w_{S1}} e^{-\Delta G_1/RT} + \frac{V_{S2}}{w_{S2}} e^{-\Delta G_2/RT} + \ldots \tag{2.62}$$

Acest lucru este important, pentru că în foarte multe cazuri practice apar procese perturbatoare datorite suportului fazei staționare lichide, care influențează toți parametrii de reținere și care îngreuiază utilizarea acestora pentru identificarea componentelor separate.

2.1.3.3. **Cromatografia cu formare de complecși.** Gradul de asimetrie al unui pic cromatografic este determinat, în primul rînd, de dependența coeficientului cromatografic de repartiție, K, de concentrația componentului în cele două faze, adică de alura izotermei de repartiție (2.25). O altă cauză care poate determina apariția unor picuri asimetrice este schimbarea stării moleculare a componentului într-una din faze, de exemplu prin dimerizare sau complexare cu faza staționară sau în prezența unui agent de complexare dizolvat în aceasta. În acest caz, se stabilesc echilibre ale căror constante sînt, de asemenea, dependente de concentrații [215, 214]. Se consideră, de exemplu, existența componentului sub formă de monomer în faza mobilă, și dimerizat în faza staționară, conform unui echilibru cu constanta :

$$K_1 = \frac{[c_S]^2_{monomer}}{[c_S]_{dimer}}. \tag{2.63}$$

Notînd cu K_2 raportul dintre concentrația monomerului din faza staționară, $[c_S]_{monomer}$ și concentrația lui din faza mobilă, $[c_M]_{monomer}$:

$$K_2 = \frac{[c_S]_{monomer}}{[c_M]_{monomer}} \tag{2.64}$$

Scanned with OKEN Scanner

concentrația totală a componentului în faza staționară, c_S, va fi dată de :

$$c_S = [c_S]_{monomer} + 2[c_S]_{dimer} = [c_S]_{monomer} + \frac{2}{K_1}[c_S]^2_{monomer}. \qquad (2.65)$$

Împărțind cu c_M, rezultă expresia coeficientului cromatografic de repartiție, K :

$$K = \frac{c_S}{c_M} = K_2 + \frac{2K_2}{K_1}[c_S]_{monomer} = K_2 + \frac{2K_2^2}{K_1}c_M \qquad (2.66)$$

care pune în evidență dependența lui K de concentrația c_M. La concentrații suficient de mici, coeficientul cromatografic de repartiție, K, devine și în acest caz constant, și mărimea lui depinde numai de valoarea constantei de echilibru K_2.

Același raționament se aplică și cînd procesul elementar de repartiție este o reacție între component și faza staționară, cu formare de complecși labili. În locul relațiilor (2.63) și (2.64) se vor considera echilibrele reacțiilor de complexare corespunzătoare. Reacțiile de complexare ale componentelor în fază staționară deschid perspective deosebit de importante pentru găsirea unor faze staționare selective, adecvate unor cazuri speciale de separare.

În afară de cromatografia gaz-lichid, gaz-solid și prin formare de complecși, există și alte procese elementare de separare. În particular, în cromatografia în fază lichidă joacă un rol important fenomenele de schimb ionic și de penetrație prin gel. Coeficientul de repartiție în cazul schimbului ionic se deduce după același raționament ca în cazul reacțiilor de complexare. În cazul penetrației prin gel, procesul elementar se bazează în esență pe diferența între dimensiunile moleculare ale componentelor și pe capacitatea diferită de pătrundere a lor în microporii fazei staționare. Același fenomen de separare are loc și pe sitele moleculare : moleculele mai mari, care nu pot pătrunde în porii de dimensiuni moleculare ai sitei sau ai gelului, vor trece prin coloană fără a fi reținute ; moleculele mai mici sau cu o geometrie care le permite pătrunderea în pori, respectiv vor fi reținute mai mult în coloană.

În orice caz, trebuie avut în vedere faptul că în practică concură, de obicei, mai multe asemenea fenomene ; procesul global de repartiție se compune, conform relației (2.62), din mai multe fenomene elementare de natură diferită. De exemplu, la separarea gazelor permanente pe așa-numitele „site moleculare" procesele de adsorbție joacă un rol preponderent, în timp ce efectul de „cernere moleculară" intervine la separarea parafinelor normale.

Scanned with OKEN Scanner

2.2. DINAMICA CROMATOGRAFIEI ȘI EFICACITATEA COLOANEI DE SEPARARE

Condiția necesară pentru separarea componentelor unui amestec este diferențierea vitezelor lor de migrare în coloană, ca rezultat al comportării lor termodinamice diferite. Această condiție necesară nu este, însă, și suficientă. Pe măsură ce componentele înaintează de-a lungul coloanei, are loc, concomitent cu mărirea distanței dintre ele, și o lărgire a zonelor lor. Această lărgire este rezultatul difuziunii longitudinale a componentelor în eluent, al vitezei finite cu care are loc procesul de echilibrare (repartiție) a componentelor între cele două faze și al fluctuațiilor de viteză ale eluentului în diferite puncte ale coloanei, fluctuații determinate de geometria internă a coloanei. Lărgirea zonelor, ca rezultat al acestor procese, acționează în sens contrar separării ducînd la o parțială reamestecare a componentelor, respectiv la o suprapunere a picurilor de pe cromatogramă. Aceste efecte reflectă abaterea de la cazul cromatografiei ideale. O coloană de separare va fi cu atît mai eficace din punct de vedere dinamic, cu cît influența proceselor amintite asupra lărgirii zonei este mai mică.

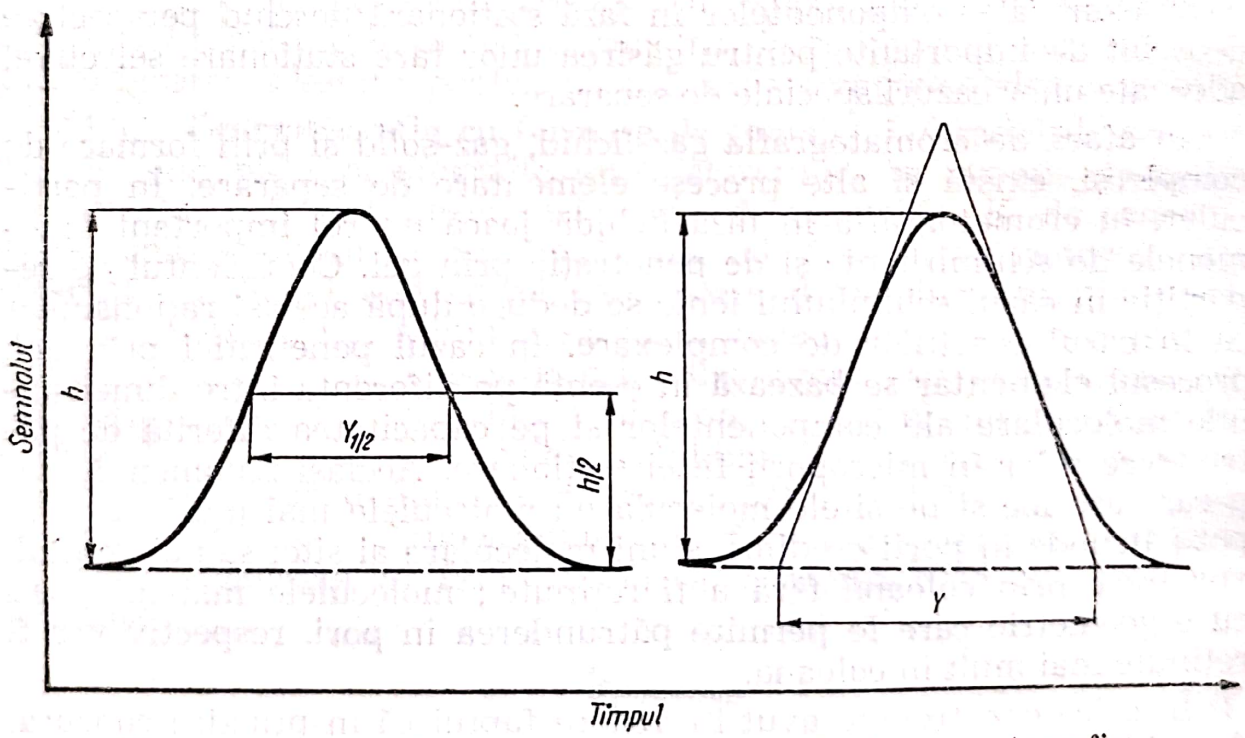


Fig. 2.6. Elementele caracteristice ale unui pic cromatografic.

Termodinamica și dinamica procesului de separare joacă un rol la fel de însemnat în cromatografie. Importanța dinamicii se evidențiază mai ales la separarea unor substanțe cu natură chimică foarte asemănătoare, de exemplu perechi de hidrocarburi izomere, pentru

Scanned with OKEN Scanner

care mărimea reținerii relative diferă puțin de unitate. Diferența mică între vitezele de migrare ale componentelor face necesară utilizarea unor coloane lungi pentru realizarea separării lor. Problema principală, în astfel de cazuri, este asigurarea unor condiții dinamice optime, pentru a obține picuri cît mai înguste.

Dar, chiar și în condiții dinamice ideale poate avea loc o lărgire a zonelor cu formarea unor picuri asimetrice, dacă izoterma de repartiție în domeniul de concentrații utilizat este neliniară. În majoritatea cazurilor, însă, se poate neglija, în primă aproximație efectul neliniarității izotermei asupra lărgimii zonei.

Parametrul experimental care caracterizează din punct de vedere dinamic eficacitatea unei coloane de separare este *lățimea picului.* Forma unui pic poate fi aproximată, în cazul cromatografiei liniare, prin curba Gauss de distribuție a erorilor. Această formă a picurilor reflectă, totodată, natura statistică a proceselor de repartiție, la nivel molecular. Deoarece curba lui Gauss este caracterizată prin mărimea numită „deviere standard", σ, lățimea unui pic cromatografic la diferite înălțimi poate fi exprimată în funcție de valoarea σ, după cum rezultă și din fig. 2.6.

Scopul teoriei dinamice a cromatografiei este găsirea relației între lățimea picurilor și parametrii care caracterizează dinamica procesului de separare, adică mărimile care descriu proprietățile fizice și hidrodinamice ale fazelor, geometria internă a coloanei și cinetica procesului reversibil sorbție-desorbție.

2.2.1. Teoria talerelor

Prima abordare teoretică, care a cunoscut o răspîndire extrem de largă, a fost *teoria talerelor teoretice,* a lui Martin și Synge [180], dezvoltată ulterior în special de către Glueckauf [76]. Împrumutată din teoria distilării, concepția talerelor teoretice are la bază o imagine a procesului de separare analogă cu cazul distilării : separarea cromatografică a componentelor în coloană are loc printr-o succesiune de procese elementare de repartiție a componentelor între cele două faze. Lungimea de coloană pe care se realizează un echilibru de repartiție este numită *înălțimea echivalentă unui taler teoretic, H.* Pe o coloană de lungime totală L se realizează deci $L/H=N$ echilibre, sau talere teoretice.

Teoria procesului arată că, cu cît numărul de echilibre realizate în coloană este mai mare, cu atît legea care descrie profilul de concentrație al componentului de separat, în faza mobilă, se abate mai mult de la distribuție Poisson, apropiindu-se de o distribuție Gauss.

Scanned with OKEN Scanner

În final, teoria furnizează relațiile după care se poate calcula numărul de talere teoretice al unei coloane cu umplutură, din cromatogramă :

$$N = 16\left[\frac{t_R}{Y}\right]^2 = 16\left[\frac{t_R}{4\sigma}\right]^2 = \left[\frac{t_R}{\sigma}\right]^2 \tag{2.67}$$

sau

$$N = 5{,}54\left[\frac{t_R}{Y_{1/2}}\right]^2 \tag{2.68}$$

și pentru coloane capilare :

$$N = 5{,}54\frac{t_R\, t'_R}{Y^2_{1/2}} = 5{,}54\left[\frac{t'_R}{Y_{1/2}}\right]^2\left[1+\frac{t_M}{t'_R}\right] \tag{2.69}$$

Y este lățimea picului, măsurată între punctele de intersecție ale tangentelor duse în punctele de inflexiune, cu linia de zero, (fig. 2.6). Numărul de talere, N, realizate pe o lungime dată este sensibil mai mic în cazul picurilor asimetrice, decît în cazul celor simetrice, gaussiene. Definind asimetria, As, prin raportul :

$$As = \frac{Y}{Y-\Delta Y} \tag{2.70}$$

unde $Y = Y_f + Y_s$ și $\Delta Y = Y_s - Y_f$ (v. fig. 2.6), se obține, [60] :

$$N_{asim} = \left(\frac{Y-\Delta Y}{Y}\right)^2 N_{sim} = \frac{1}{As^2} N_{sim}. \tag{2.71}$$

Numărul de talere teoretice pe un metru de coloană se numește *performanța coloanei* și se notează :

$$N' = \frac{N}{L}. \tag{2.72}$$

N fiind o mărime adimensională, rezultă că devierea standard, σ, respectiv lățimea picului măsurată la jumătate din înălțimea lui, $Y_{1/2}$, trebuie exprimată în aceleași unități ca și timpul de reținere t_R .

Ținînd seama că lungimea coloanei este :

$$L = t_{Rl}\,\bar{u}_l \tag{2.73}$$

rezultă din (2.67) expresia înălțimii talerului teoretic :

$$H = \frac{L}{N} = \frac{\sigma^2}{L}. \tag{2.74}$$

Scanned with OKEN Scanner

Evident, în această relație devierea standard σ este exprimată în unități de lungime. Pentru coloane neuniforme, în care mărimea H variază de-a lungul coloanei, se scrie relația diferențială corespunzătoare :

$$H = \frac{d(\sigma^2)}{dL} \cdot \tag{2.75}$$

Relațiile (2.74), respectiv (2.75), definesc înălțimea talerului teoretic pe baza noțiunii statistice de varianță σ^2.

Teoria talerelor teoretice introduce prin urmare un parametru important — înălțimea talerului teoretic, H — cu ajutorul căruia se poate evalua lățimea unei zone și deci eficacitatea coloanei de separare. Însă în această teorie nu se arată modul în care depinde parametrul H de caracteristicile fizice și termodinamice ale fazelor și de geometria internă a coloanei. Teoria talerelor teoretice nu este, deci, adecvată pentru calculul aprioric al eficienței unei coloane și de aceea nu se va intra în amănunte.

2.2.2. Teoriile cinetice

Dependența lărgimii zonei componentului în coloană (respectiv a lățimii picului) de procesele dinamice a fost abordată cu diferite teorii cinetice [156, 45, 73, 133]. Cea mai cunoscută a devenit reprezentarea înălțimii medii a talerului teoretic, $\overline{H}$, în funcție de viteza liniară medie a eluentului, $\overline{u}$, cu așa-numită *ecuație Van Deemter* [45] :

$$\overline{H} = A + \frac{B}{\overline{u}} + C\overline{u} \tag{2.76}$$

care descrie o hiperbolă al cărei minim corespunde la valoarea optimă a vitezei eluentului (fig. 2.7).

Termenul A reprezintă contribuția, la înălțimea talerului, datorită fluctuațiilor de viteză introduse de structura neuniformă a umpluturii, așa-numita difuziune structurală. Mărimea B reprezintă difuziunea longitudinală a moleculelor componentului în faza mobilă. Termenul C reprezintă rezistența la transferul de masă în faza staționară. Valabilitatea ecuației lui Van Deemter a fost demonstrată pentru un număr mare de cazuri particulare [144].

În dezvoltarea contemporană a teoriei dinamice a cromatografiei, eforturile se concentrează spre deducerea cît mai riguroasă a termenilor A, B și în special C din ecuația Van Deemter (2.76), folosind modele geometrice cît mai apropiate de cazurile practice și condiții experimentale cît mai variate.

Scanned with OKEN Scanner

La baza teoriei cinetice stă concepția despre natura statistică a proceselor care au loc în coloană. În timpul procesului de separare, viteza de mișcare a moleculelor unui component din faza gazoasă fluctuează în jurul valorii medii a vitezei cu care centrul zonei com-

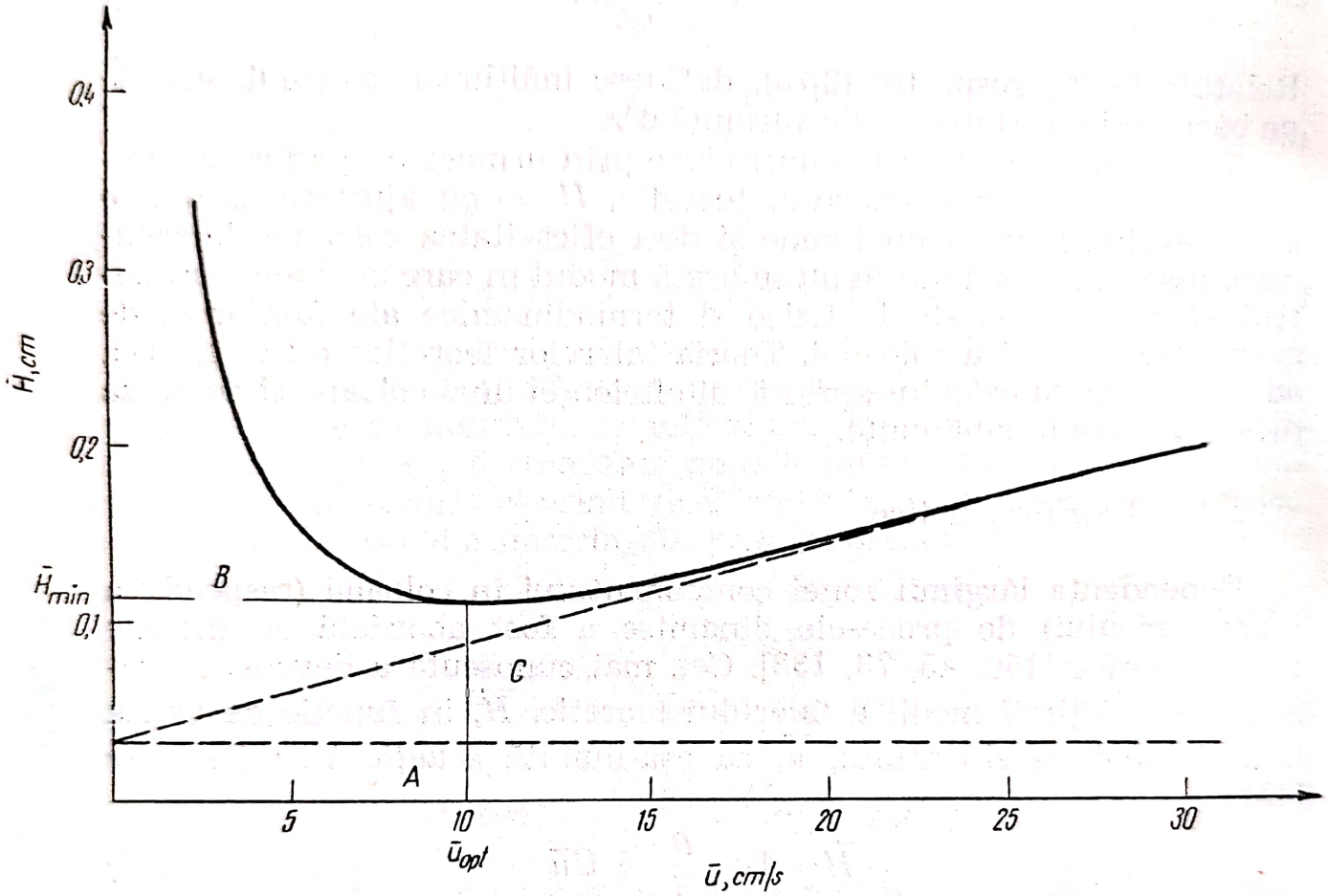


Fig. 2.7. Variația înălțimii talerului teoretic cu viteza liniară a eluentului.

ponentului respectiv se deplasează de-a lungul coloanei ; ca urmare, are loc lărgirea zonei după un profil de tip Gauss. Aceste fluctuații și lărgirea zonei ca efect al lor sînt evaluate prin mărimea devierii standard, σ, a cărei influență asupra înălțimii talerului teoretic, H, este descrisă de ecuațiile (2.74) și (2.75). Definirea mărimii H ca varianța σ^2 pe unitatea de lungime de coloană, face acest parametru independent de teoria talerelor teoretice. Pe baza noțiunii statistice de deviere standard s-ar putea defini, în afară de H, și alți parametri care să caracterizeze eficacitatea de separare a coloanei.

Tratînd, de exemplu, dinamica separării din punct de vedere matematic ca o problemă de difuziune longitudinală, lărgirea zonei în

Scanned with OKEN Scanner

timpul t este caracterizată printr-un coeficient efectiv de difuziune, D, legat de σ prin ecuaţia lui Einstein :

$$\sigma = \sqrt{2Dt_R}. \tag{2.77}$$

Din (2.73), (2.74) şi (2.77) rezultă legătura dintre coeficientul efectiv de difuziune şi înălţimea unui taler teoretic :

$$D = \frac{LH}{2t_R} = \frac{R_F\, uH}{2}. \tag{2.78}$$

Considerînd toate procesele dinamice ca fiind de natură statistică, se simplifică mult tratarea teoretică a problemei, deoarece se poate face uz de proprietatea de aditivitate a varianţei unui proces complex compus din mai multe procese statistice independente :

$$\sigma^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + \ldots \tag{2.79}$$

sau

$$\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + \ldots}$$

Ţinînd seama de definirea mărimii H prin relaţia (2.74) sau (2.75), rezultă că înălţimea unui taler teoretic se compune aditiv din contribuţiile proceselor individuale care afectează lărgimea picului cromatogramei.

Dintre toate modurile de tratare teoretică a problemei, cel mai simplu şi intuitiv este *teoria mişcării haotice*, a lui Giddings [69], care se va prezenta succint în continuare.

Mişcarea unei molecule are un caracter dezordonat, haotic. Fiecare ciocnire cu moleculele învecinate produce o schimbare a direcţiei de mişcare a moleculei. Dacă se consideră un grup suficient de mare de molecule de acelaşi fel, înconjurat de molecule de un alt tip, fiecare moleculă a grupului va efectua o asemenea mişcare dezordonată. Cu timpul, moleculele grupului se vor îndepărta de locul în care se aflau iniţial, ceea ce va duce la o ştergere treptată a liniei nete de separare între cele două tipuri de molecule. Reprezentînd concentraţia moleculelor considerate, în funcţie de distanţa de la poziţia lor iniţială, se obţine o curbă de distribuţie cu profil gaussian. În procesul de cromatografiere, se suprapun o serie de asemenea mişcări haotice moleculare care duc la lărgirea zonei unui component în coloană. În plus, mişcării haotice a moleculelor i se suprapune deplasarea uniformă a zonei de-a lungul coloanei. Astfel că, trebuie luată în considerare distanţarea relativă a moleculelor componentului pe direcţia de deplasare în coloană, în două sensuri opuse în raport cu centrul mobil al zonei.

Scanned with OKEN Scanner

Principalele procese care contribuie la lărgirea zonei unui component în coloană sînt : difuziunea longitudinală, fenomenele de sorbție-desorbție și difuziunea transversală și structurală în faza mobilă — toate trei avînd caracterul statistic al mișcării haotice. O moleculă care parcurge coloana cromatografică realizează fiecare din aceste procese parțiale printr-o succesiune de etape : în cursul unei etape, molecula își păstrează constantă starea de mișcare (viteza), respectiv starea fizică (sorbită sau desorbită). Dacă de-a lungul coloanei molecula realizează n etape de proces parțial (difuziune, respectiv de sorbție-desorbție), iar distanța parcursă de moleculă în raport cu centrul mobil al zonei, în timpul unei etape, este l, atunci devierea standard, σ, va fi dată de :

$$\sigma = l\sqrt{n} \tag{2.80}$$

sau

$$\sigma^2 = l^2 n$$

2.2.2.1. **Difuziunea moleculară longitudinală.** Timpul mediu în care o moleculă se găsește în faza mobilă fiind : $t_M = L/\bar{u}$, din ecuația lui Einstein rezultă că $\sigma^2 = 2D_G t_M = 2D_G L/\bar{u}$, unde D_G este coeficientul de difuziune al componentului în faza mobilă. Din cauza drumului printr-un labirint de canale înguste, pe care îl parcurge o moleculă într-o coloană cu umplutură, coeficientul efectiv de difuziune va fi mai mic decît D_G cu un factor obstructiv, γ, subunitar ($\gamma \approx 0{,}6$). Astfel că : $\sigma^2 = 2\gamma D_G L/\bar{u}$ și, avînd relația (2.74) rezultă pentru contribuția difuziunii longitudinale la înălțimea unui taler teoretic:

$$\bar{H}_B = \frac{B}{\bar{u}} = \frac{2\gamma D_G}{\bar{u}}. \tag{2.81}$$

În coloane goale (capilare) pentru care factorul obstructiv $\gamma = 1$,

$$\bar{H}_B = \frac{2D_G}{\bar{u}}. \tag{2.82}$$

Important de reținut este că $\bar{H}_B$ este invers proporțional cu viteza eluentului, efectul fiind mai pronunțat la viteze mici ale eluentului.

2.2.2.2. **Cinetica proceselor sorbție-desorbție.** Sorbția, respectiv desorbția unei molecule de component decurge în mod întîmplător, la intervale de timp care nu pot fi prevăzute. O dată sorbită, molecula rămîne în coloană în urma celorlalte molecule ale componentului care se află în faza mobilă. În schimb, cînd se află în faza mobilă, molecula (desorbită) o ia înaintea moleculelor sorbite. Raportată la cen-

Scanned with OKEN Scanner

trul mobil al zonei componentului, mișcarea unei molecule oarecare se prezintă ca o succesiune de deplasări înainte și înapoi, ca și în cazul difuziunii longitudinale.

În funcție de natura fazei staționare, procesul de sorbție poate decurge după două mecanisme diferite :

— în cromatografia gaz-solid, viteza de repartiție între faze este determinată de cinetica procesului reversibil de adsorbție-desorbție ;

— în cromatografia gaz-lichid, viteza de repartiție între faze este determinată de viteza de dizolvare, respectiv de viteza de difuziune a componentului în faza staționară lichidă.

Procesul de *adsorbție-desorbție* poate fi tratat teoretic ca o reacție chimică reversibilă, de ordinul I, cu constantele de viteză k_a și k_d și cu timpul de desorbție $t_d = 1/k_d$. În intervalul de timp t_a în care o moleculă se află în faza mobilă între două adsorbții succesive, molecula se va deplasa în coloană, împreună cu faza mobilă, pe o distanță $\bar{u}t_a$. Pe distanța L, molecula va face un număr de $L/\bar{u}t_a$ de asemenea deplasări (etape). Astfel că, numărul total de etape de adsorbție-desorbție, pe care molecula le însumează parcurgînd coloana, este :

$$n = \frac{2L}{\bar{u}t_a}. \tag{2.83}$$

Centrul zonei componentului, în raport cu care se deplasează molecula în cursul unei etape, se mișcă cu viteza $R_F\bar{u}$ de-a lungul coloanei, astfel că în timpul t_a molecula cîștigă un avans

$$l = (1 - R_F)\,\bar{u}t_a \tag{2.84}$$

față de centrul zonei. Folosind și relațiile (2.74) și (2.80) rezultă că mărimea contribuției proceselor de adsorbție-desorbție la înălțimea talerului teoretic, în cromatografia gaz-solid, este :

$$\bar{H}_{CS} = C_S\bar{u} = 2(1 - R_F)^2\,\bar{u}t_a. \tag{2.85}$$

Deoarece R_F reprezintă fracțiunea din totalul moleculelor care la echilibru se află în faza mobilă (v. §. 2.1), sau probabilitatea proporțională cu t_a de a găsi o moleculă a componentului în faza mobilă, iar $(1 - R_F)$ reprezintă probabilitatea proporțională cu t_d de a găsi o moleculă în stare adsorbită, rezultă :

$$\frac{t_a}{t_d} = \frac{R_F}{1 - R_F} \tag{2.86}$$

$\bar{H}_{CS}$ poate fi exprimat și în funcție de t_d :

$$\bar{H}_{CS} = 2(1 - R_F)\,R_F\bar{u}t_d. \tag{2.87}$$

Scanned with OKEN Scanner

Relațiile (2.85) și (2.87) sînt în general valabile pentru toate procesele cinetice, în special pentru cazul în care pe suprafața adsorbantului există centri activi cu energii diferite (atunci t_d este timpul mediu de desorbție $\bar{t}_d$).

Prima concluzie care rezultă din cele menționate este că, contribuția adsorbției-desorbției la valoarea $\bar{H}$ este direct proporțională cu viteza eluentului, $\bar{u}$. În al doilea rînd, valoarea $\bar{H}_{CS}$ este direct proporțională și cu timpul de desorbție, t_d, respectiv de adsorbție, t_a. Prin urmare, în practică vor fi avantajoase sistemele în care viteza acestor procese este cît mai mare cu putință, în aceste condiții realizîndu-se $\bar{H}_{min}$. În al treilea rînd, contribuția $\bar{H}_{CS}$ este proporțională cu produsul $R_F\,(1-R_F)$, care este maxim la $R_F = 1/2$ și scade relativ mult în apropierea extremelor $R_F = 0$ și $R_F = 1$.

Pentru cromatografia *gaz-lichid* se aplică același raționament. Deosebirea constă în aceea că viteza de repartiție a componentului este determinată de mărimea coeficientului lui de difuziune în faza staționară lichidă, D_L. Timpul mediu de desorbție prin difuziunea moleculei prin stratul de fază lichidă de grosime d_L este, conform ecuației lui Einstein, $t_d = \sigma^2/2D_L$, cu $\sigma = d_L$, încît relația (2.87) devine :

$$\bar{H}_{CL} = C_L\,\bar{u} = R_F\,(1-R_F)\,d_L^2\,\frac{\bar{u}}{D_L}\cdot \tag{2.88}$$

Pentru obținerea unei înălțimi cît mai mici a talerului (contribuție $\bar{H}_{CL}$ mică), grosimea fazei staționare lichide pe suport trebuie să fie cît mai mică, respectiv să se realizeze o bună dispersie a fazei. Deoarece valoarea $\bar{H}_{CL}$ este invers proporțională cu coeficientul de difuziune, D_L, este recomandabil să se utilizeze faze lichide cu rezistență mică la difuziunea gazului. Teoria mai generală a neechilibrului [69, 79], introduce în relația (2.88) un factor de configurație, q, care depinde de geometria fazei staționare lichide din coloană :

$$\bar{H}_{CL} = qR_F\,(1-R_F)\,d_L^2\,\frac{\bar{u}}{D_L} \tag{2.89}$$

și

$$q = \frac{2}{(n+1)\,(n+3)}\cdot \tag{2.90}$$

Pentru umplutură formată, de exemplu, din bile : $n=2$, iar pentru coloane capilare : $n=5$, respectiv $q=1/24$. Ținînd seama de relațiile (2.16) și (2.15′) se obține pentru coloane capilare :

$$\bar{H}_{CL} = \frac{1}{6}\,\frac{r_0^2}{K^2D_L}\,\frac{k^3}{(1+k)^2}\,\bar{u} = \frac{2}{3}\,\frac{k}{(1+k)^2}\,d_L^2\,\frac{\bar{u}}{D_L} \tag{2.91}$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde se vede că mărimea contribuției $\overline{H}_{CL}$ în cazul coloanelor capilare crește proporțional cu pătratul razei coloanei, r_0, și cu pătratul grosimii fazei lichide staționare.

2.2.2.3. **Transferul de masă în faza mobilă.** Lărgirea zonei unui component datorită fluctuațiilor de viteză în faza mobilă este mult mai dificil de tratat teoretic, decît efectul difuziunii în faza staționară. Pe lîngă difuziunea moleculară longitudinală mai există două fenomene care provoacă fluctuații ale vitezei fazei mobile : difuziunea transversală a moleculelor din regiuni cu viteze mari (de exemplu la centrul canalului de curgere) spre regiuni cu viteze mai mici (din vecinătatea pereților canalului) și așa numita difuziune structurală, care reprezintă variații întîmplătoare ale vitezei moleculelor, cauzate de neuniformitatea dimensiunilor și formei canalelor umpluturii prin care se deplasează faza mobilă. Aceste două fenomene acționează concomitent.

Difuziunea transversală. Se pot distinge mai multe efecte care produc variații ale vitezei fazei mobile în coloană (fig. 2.8) : efectul „trans-canal" care constă în inegalitatea vitezelor în interiorul unui canal; efectul „trans-particulă" — valori diferite ale vitezei în canal față de viteza în spațiul liber gazos din interiorul unei particule a umpluturii ; efectul „inter-canale" — variații ale vitezei de la canal la canal ; efect „trans-coloană" — diferențe de viteză între canale din regiuni diferite pe o secțiune a coloanei (viteza variază între canalele din centrul coloanei și cele de la periferie) etc.

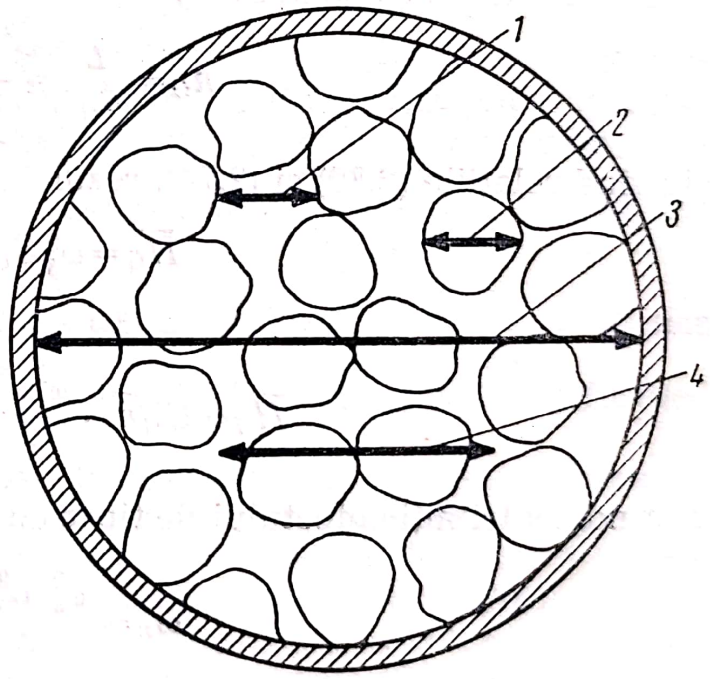


Fig. 2.8. Fluctuații posibile ale vitezei eluentului, pe o secțiune a coloanei :
1 — trans-canal; *2* — inter-particulă; *3* — trans-coloană; *4* — inter-canal.

Pentru a evalua contribuția fiecăruia dintre aceste efecte la valoarea înălțimii talerului, se consideră că, transferîndu-se între două regiuni ale fazei mobile cu viteze diferite, o moleculă a componentului parcurge o distanță egală cu $\omega_a d_p$ în timpul t_l. S-a notat cu d_p diametrul mediu al particulelor de umplutură, și cu ω_a — un factor dependent de tipul de efect

Scanned with OKEN Scanner

considerat și care poate lua valori cuprinse într-un domeniu destul de larg. Timpul mediu t_l, rezultă din ecuația lui Einstein :

$$t_l = \omega_a^2 \frac{d_p^2}{2D_G}. \tag{2.92}$$

Distanța cu care se îndepărtează molecula de centrul zonei în acest timp este $l = \Delta\bar{u}t$, unde $\Delta\bar{u}$ este diferența între viteza medie a eluentului și viteza lui în regiunea considerată. Mărimea $\Delta\bar{u}$ poate fi exprimată în funcție de viteza medie $\bar{u}$ sub forma : $\Delta\bar{u} = \omega_\beta \bar{u}$, unde ω_β este, ca și ω_a, un factor care depinde de efectul considerat. Astfel că :

$$l = \omega_\beta \bar{u} t_l = \omega_\beta S_G. \tag{2.93}$$

Cu alte cuvinte, distanța l cu care se îndepărtează molecula de centrul zonei în timpul t_l este egală cu produsul dintre distanța $S_G = \bar{u}t_l$ pe care o parcurge o moleculă fără schimbarea vitezei, și raportul $\omega_\beta = \Delta\bar{u}/\bar{u}$. Deoarece numărul de etape de difuziune laterală parcurse de o moleculă în coloană este :

$$n_G = \frac{L}{S_G} = \frac{L}{\bar{u}t} \tag{2.94}$$

și avînd relațiile (2.80) și (2.74), rezultă :

$$\bar{H}_G = \omega_\beta^2 S_G \tag{2.95}$$

sau

$$\bar{H}_G = C_G \bar{u} = \frac{\omega_a^2 \omega_\beta^2}{2} \frac{d_p^2 \bar{u}}{D_G}. \tag{2.96}$$

Notînd contribuția efectului de tip x cu :

$$\omega_x = \frac{\omega_{ax}^2 \omega_{\beta x}^2}{2} \tag{2.97}$$

contribuția tuturor efectelor amintite, la înălțimea talerului teoretic, va fi dată de expresia :

$$\bar{H}_G = \sum \omega_x \frac{d_p^2 \bar{u}}{D_G}. \tag{2.98}$$

Valoarea experimentală a factorului global ω, este suma factorilor ω_x — dată de efectele particulare : $\omega = \sum \omega_x$ (tabelul 2.1).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.1

Mărimea aproximativă a parametrilor ω și λ [69]

Tipul de difuziune transversală	ω_x	λ_x	$\nu_{1/2}=2\frac{\lambda_x}{\omega_x}$
Trans-canal	0,01	0,5	10^2
Trans-particulă	0,1	10^4	$2\cdot10^5$
Inter-canal	0,5	0,5	2
Trans-coloană	0,02—10	0,4—200	40

Difuziunea structurală contribuie la valoarea înălțimii talerului prin termenul A din ecuația generală (2.76), care analog cu (2.95) poate fi scris sub forma :

$$A=\omega_\beta^2 S_A . \tag{2.99}$$

Distanța S_A pe care o moleculă o parcurge fără schimbare de viteză poate fi considerată proporțională cu diametrul particulelor umpluturii :

$$S_A=\omega_\lambda d_p \tag{2.100}$$

ω_λ fiind un parametru structural, în majoritatea cazurilor apropiat de unitate. Pentru un efect structural de tip x, se obține astfel :

$$A_x=\omega_{\beta x}^2 \omega_{\lambda x} d_p = 2\lambda_x d_p \tag{2.101}$$

unde

$$\lambda_x = \frac{1}{2}\omega_{\beta x}^2 \omega_{\lambda x} . \tag{2.102}$$

În tabelul 2.1 se dau valorile λ_x pentru diferitele tipuri de difuziune structurală amintite.

Efectul combinat. Difuziunea transversală între două regiuni cu viteze diferite și difuziunea structurală sînt indisolubil legate. În fig. 2.9 este reprezentat drumul parcurs de o moleculă care este supusă efectului combinat al celor două categorii de difuziune. Numărul total de etape, n, parcurse pe lungimea L a coloanei se compune din suma etapelor de difuziune transversală, (n_G) și a etapelor de difuziune structurală (n_A) : $n = n_G + n_A$. Atunci, pe baza relațiilor (2.94), (2.95), (2.96), (2.99) și (2.101), pentru contribuția amblor tipuri de difuziune la înălțimea talerului teoretic în cazul unui efect de tip x, rezultă expresia :

$$\overline{H}_{CG_x}=\omega_\beta^2\frac{L}{n_A+n_G}=\frac{1}{\frac{1}{2\lambda_x d_p}+\frac{D_G}{\omega_x d_p^2\,\bar{u}}}=\frac{1}{\frac{1}{A_x}+\frac{1}{H_{Gx}}} . \tag{2.103}$$

Scanned with OKEN Scanner

Se poate scrie ecuația generală pentru înălțimea unui taler teoretic $\overline{H}$, făcînd uz de proprietatea de aditivitate a proceselor parțiale (2.79) :

$$\overline{H} = \frac{B}{\overline{u}} + C_S\overline{u} + \sum_x \frac{1}{\frac{1}{A_x} + \frac{1}{C_{Gx}\overline{u}}} \cdot \qquad (2.104)$$

Această ecuație reprezintă, de asemenea, o hiperbolă $\overline{H} = f(\overline{u})$, dar spre deosebire de ecuația lui Van Deemter (2.76), nu conține difuziunea

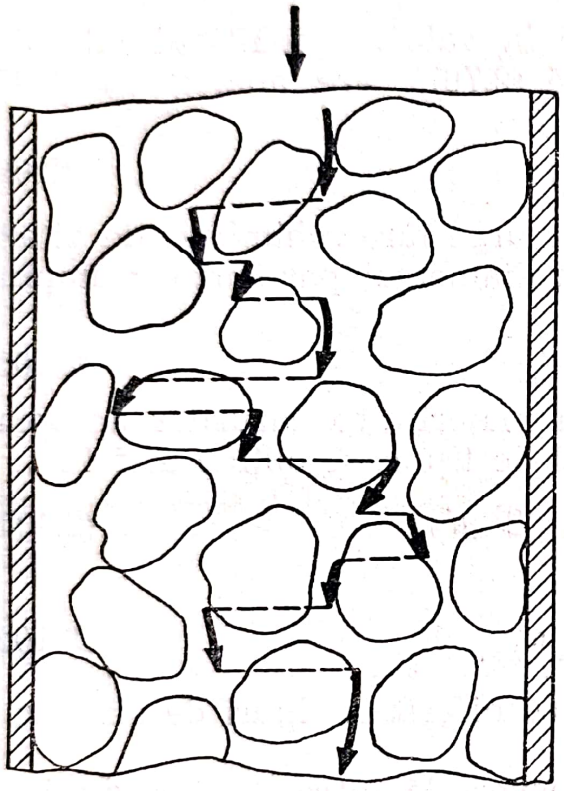


Fig. 2.9. Efectul combinat al difuziunii transversale (linia întreruptă) și structurale (linia cu săgeată) în faza mobilă.

structurală ca un termen independent, ci cuplată cu difuziunea transversală în faza mobilă. Ecuația (2.104) reprezintă o mai bună aproximație a proceselor reale din coloană, fapt confirmat de compararea valorilor $\overline{H}$ calculate pe baza celor două ecuații [Van Deemter (2.76) și Giddings (2.104)] cu cele obținute experimental [79, 149].

Pentru coloane capilare $A_x = 0$, iar transferul de masă în faza mobilă (efectul de difuziune transversală) evaluat de termenul $\overline{H}_{CG}$ din ecuația (2.103) se deduce din teoria generală a neechilibrului :

$$\overline{H}_{CG} = \frac{1}{24D_G}(6R_f^2 - 16R_F + 11)r_0^2\overline{u} = \frac{r_0^2}{24D_G}\,\frac{1+6k+11k^2}{(1+k)^2}\,\overline{u}. \qquad (2.105)$$

Scanned with OKEN Scanner

Însumînd relațiile (2.105), (2.82) și (2.91) rezultă formula completă a înălțimii talerului teoretic pentru coloane capilare :

$$\overline{H} = \frac{2D_G}{\bar{u}} + \frac{r_0^2}{24D_G} \cdot \frac{1+6k+11k^2}{(1+k)^2}\,\bar{u} + \frac{r_0^2}{6k^2D_L} \cdot \frac{k^3}{(1+k)^2}\,\bar{u}. \quad (2.106)$$

Expresia este identică cu relația dedusă prima dată de Golay [79] printr-o metodă complet diferită, pornind de la „ecuația telegrafiștilor" din fizica matematică.

Pentru coloanele capilare pe ai căror pereți interiori se depune un strat subțire de suport solid poros, impregnat cu fază staționară lichidă, Golay [80] a dedus o formulă mai generală care, în cazul coloanelor capilare obișnuite (goale) trece în relația (2.106).

Tratarea riguroasă a dinamicii separării cu teoria generalizată a proceselor la neechilibru [69, 70, 71] dă, în linii mari, rezultate analoge. Se consideră că, lărgirea zonei componentului în coloană se datorește faptului că transferul de masă între faze, care duce la stabilirea echilibrului de repartiție, nu are loc instantaneu ci cu viteză finită și ca urmare concentrația componentului c_i, într-un punct al coloanei, se abate ușor de la concentrația de echilibru corespunzătoare, c_i^* :

$$c_i = c_i^* (1+\varepsilon_i)$$

unde $\varepsilon_i \ll 1$ evaluează abaterea de la echilibru. Discuția detaliată a acestei teorii depășește, însă, cadrul aceste cărți. Rezultate mai mult sau mai puțin analoge celor expuse mai înainte, au fost obținute și cu alte metode de calcul al înălțimii talerului [86, 87, 200].

2.2.3. **Parametrii reduși ai coloanei**

Se vor introduce încă cîteva mărimi utile care servesc la caracterizarea eficacității unei coloane.

Pentru valoarea $\bar{u}_{1/2}$, la care termenul $\overline{H}_{CGx}$ se reduce la jumătate din valoarea sa limitată $2\lambda_x d_p$, contribuțiile de difuziune structurală și transversală sînt de același ordin de mărime : $A_x \approx \overline{H}_{Gx}$. Raportul :

$$\frac{\overline{H}_{Gx}}{A_x} = \frac{\omega_x}{2\lambda_x} \frac{d_p\bar{u}}{D_G} \quad (2.107)$$

introduce grupul adimensional $d_p\bar{u}/D_G$, care se numește *viteză redusă*, ν, și care, pentru $\overline{H}_{Gx}/A_x = 1$, este :

$$\nu_{1/2} = \frac{2\lambda_x}{\omega_x} \cdot \quad (2.108)$$

Scanned with OKEN Scanner

Viteza redusă de tranziție, $\nu_{1/2}$, depinde numai de factorii structurali ω_x și λ_x și nu depinde de coeficienții de difuziune și de diametrul mediu al particulelor umpluturii. Astfel, $\nu_{1/2}$ are aceeași valoare pentru toate tipurile de eluent folosite în cromatografia gazoasă și, o dată determinat pentru o anumită fază mobilă, este valabil pentru orice alt eluent în aceeași coloană. Utilitatea practică a acestui parametru rezultă din următorul exemplu : pentru un sistem tipic folosit în cromatografia gazoasă, cu $D_G = 0{,}25$ cm^2/s și $d_p = 0{,}025$ cm, $\nu = 1$ cînd $\bar{u} = 10$ cm/s. Valorile $\nu_{1/2}$ luate din tabelul 2.1 sînt multiplii de $\bar{u} = 10$ cm/s pentru care se realizează jumătatea înălțimii $\overline{H}_{CGx}$. În cazul efectului „inter-canal", de exemplu, această înălțime de taler se obține pentru $\bar{u} = 20$ cm/s. Cu heliu sau hidrogen ca eluent și cu umplutură de granulație mică, viteza corespunzătoare $\bar{u}$ este mai mare decît cu azot și granulație mare.

Împărțind în relația (2.103) cu d_p și introducînd viteza redusă ν, se obține un nou parametru :

$$h_{CG} = \frac{\overline{H}_{CG}}{d_p} = \sum_x \frac{1}{\frac{1}{2}\lambda_x + \frac{1}{\omega_x \nu}} \tag{2.109}$$

numit *înălțime redusă a unui taler teoretic*. Importanța lui rezultă din faptul că, deseori înălțimea talerului, H, al unei coloane se raportează la diametrul particulelor umpluturii, d_p, ($H_{min} \geqslant d_p$). Introducerea parametrului h pune la dispoziție o ecuație universală, avînd ca variabile numai parametrii structurali λ_x și ω_x, fiind deci aplicabilă practic oricărui sistem cromatografic, indiferent de granulația umpluturii, natura fazei mobile, temperatura coloanei etc.

Pentru coloane capilare goale, înălțimea redusă a talerului se definește ca raport între mărimea H și raza interioară a coloanei [238] :

$$h = \frac{H}{r_0}. \tag{2.110}$$

Introducînd *parametrul redus* Ω, definit prin relația :

$$\Omega = C_S \frac{D_G}{d_p^2} \tag{2.111}$$

se obține din (2.104) ecuația completă pentru înălțimea redusă a unui taler teoretic :

$$h = \frac{2\gamma}{\nu} + \Omega\nu + \sum_x \frac{1}{\frac{1}{2}\lambda_x + \frac{1}{\omega_x \nu}}. \tag{2.112}$$

Scanned with OKEN Scanner

Înălțimea talerului teoretic într-o coloană cromatografică cu o eficacitate bună nu depășește $1\,d_p - 5d_p$ (respectiv $h \approx 1—5$). O contribuție mai însemnată la această valoare h se datorește termenilor de difuziune în faza mobilă :

$$h_G = \frac{2\gamma}{\nu} + \sum_x \frac{1}{\frac{1}{2}\lambda_x + \frac{1}{\omega_x \nu}} \cdot \qquad (2.113)$$

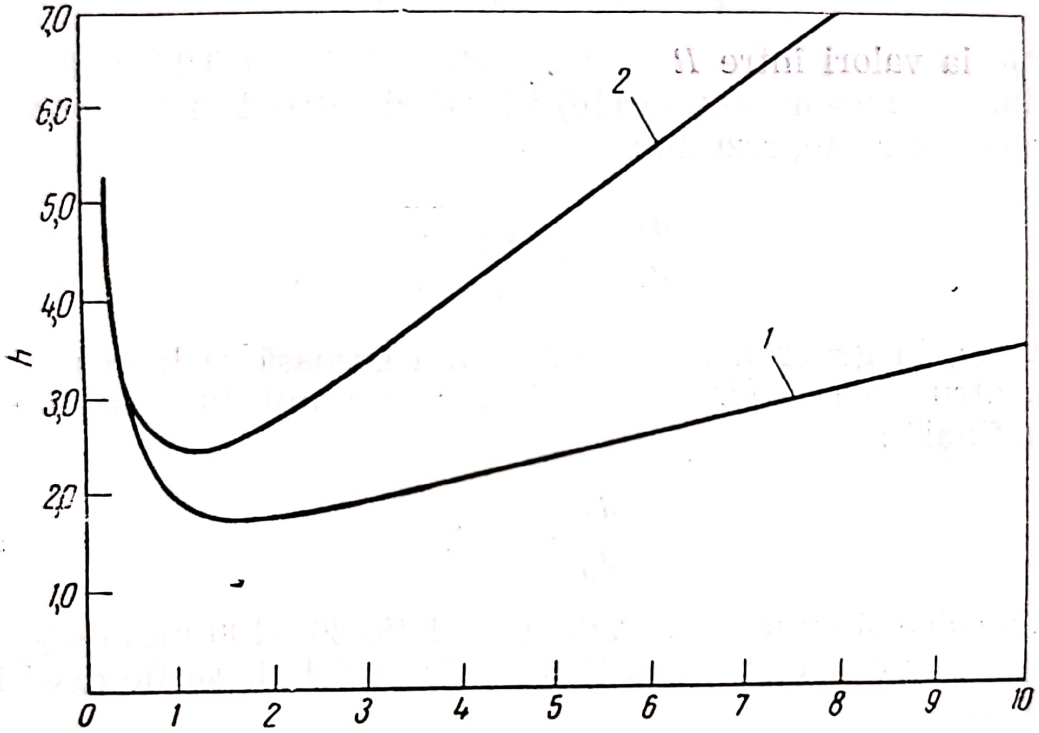


Fig. 2.10. Variația înălțimii reduse a talerului teoretic, în funcție de viteza liniară redusă a fazei mobile [69] :

1 — contribuția difuziunii în faza mobilă ; 2 — contribuția difuziunii în faza mobilă și staționară.

Pentru $\gamma = 0{,}6$ funcția $h = f(\nu)$, — reprezentată în fig. 2.10, prezintă un minim de $h \approx 2$ pentru $\nu \approx 1{,}75$. La aceasta se adaugă contribuția transferului de masă în faza staționară evaluată de parametrul redus Ω. Pentru ca această contribuție să nu mărească considerabil valoarea h, trebuie ca $\Omega \leqslant 1$, adică :

$$C_S \leqslant \frac{d_p^2}{D_G} \qquad (2.114)$$

Scanned with OKEN Scanner

Viteza redusă de tranziție, $\nu_{1/2}$, depinde numai de factorii structurali ω_x și λ_x și nu depinde de coeficienții de difuziune și de diametrul mediu al particulelor umpluturii. Astfel, $\nu_{1/2}$ are aceeași valoare pentru toate tipurile de eluent folosite în cromatografia gazoasă și, o dată determinat pentru o anumită fază mobilă, este valabil pentru orice alt eluent în aceeași coloană. Utilitatea practică a acestui parametru rezultă din următorul exemplu : pentru un sistem tipic folosit în cromatografia gazoasă, cu $D_G = 0{,}25$ cm^2/s și $d_p = 0{,}025$ cm, $\nu = 1$ cînd $\bar{u} = 10$ cm/s. Valorile $\nu_{1/2}$ luate din tabelul 2.1 sînt multiplii de $\bar{u} = 10$ cm/s pentru care se realizează jumătatea înălțimii $\bar{H}_{CGx}$. În cazul efectului „inter-canal", de exemplu, această înălțime de taler se obține pentru $\bar{u} = 20$ cm/s. Cu heliu sau hidrogen ca eluent și cu umplutură de granulație mică, viteza corespunzătoare $\bar{u}$ este mai mare decît cu azot și granulație mare.

Împărțind în relația (2.103) cu d_p și introducînd viteza redusă ν, se obține un nou parametru :

$$h_{CG} = \frac{\bar{H}_{CG}}{d_p} = \sum_x \frac{1}{\frac{1}{2}\lambda_x + \frac{1}{\omega_x \nu}} \tag{2.109}$$

numit *înălțime redusă a unui taler teoretic*. Importanța lui rezultă din faptul că, deseori înălțimea talerului, H, al unei coloane se raportează la diametrul particulelor umpluturii, d_p, ($H_{min} \geqslant d_p$). Introducerea parametrului h pune la dispoziție o ecuație universală, avînd ca variabile numai parametrii structurali λ_x și ω_x, fiind deci aplicabilă practic oricărui sistem cromatografic, indiferent de granulația umpluturii, natura fazei mobile, temperatura coloanei etc.

Pentru coloane capilare goale, înălțimea redusă a talerului se definește ca raport între mărimea H și raza interioară a coloanei [238] :

$$h = \frac{H}{r_0}. \tag{2.110}$$

Introducînd *parametrul redus* Ω, definit prin relația :

$$\Omega = C_S \frac{D_G}{d_p^2} \tag{2.111}$$

se obține din (2.104) ecuația completă pentru înălțimea redusă a unui taler teoretic :

$$h = \frac{2\gamma}{\nu} + \Omega\nu + \sum_x \frac{1}{\frac{1}{2}\lambda_x + \frac{1}{\omega_x \nu}}. \tag{2.112}$$

Scanned with OKEN Scanner

Înălțimea talerului teoretic într-o coloană cromatografică cu o eficacitate bună nu depășește $1d_p-5d_p$(respectiv $h\approx1—5$). O contribuție mai însemnată la această valoare h se datorește termenilor de difuziune în faza mobilă :

$$h_G=\frac{2\gamma}{\nu}+\sum_x\frac{1}{\frac{1}{2}\lambda_x+\frac{1}{\omega_x\nu}}\cdot \qquad (2.113)$$

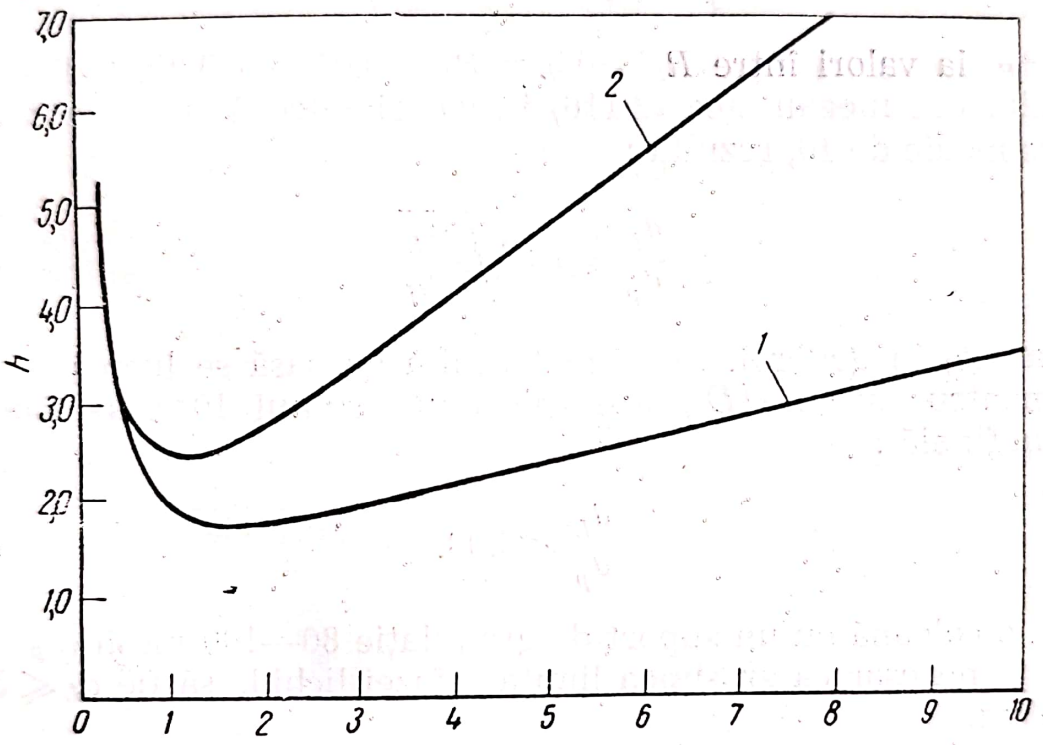


Fig. 2.10. Variația înălțimii reduse a talerului teoretic, în funcție de viteza liniară redusă a fazei mobile [69] :

1 — contribuția difuziunii în faza mobilă ; 2 — contribuția difuziunii în faza mobilă și staționară.

Pentru $\gamma=0,6$ funcția $h=f(\nu)$, — reprezentată în fig. 2.10, prezintă un minim de $h\approx2$ pentru $\nu\approx1,75$. La aceasta se adaugă contribuția transferului de masă în faza staționară evaluată de parametrul redus Ω. Pentru ca această contribuție să nu mărească considerabil valoarea h, trebuie ca $\Omega\leqslant1$, adică :

$$C_S\leqslant\frac{d_p^2}{D_G} \qquad (2.114)$$

Scanned with OKEN Scanner

pe de altă parte, factorul de configurație, q, din ecuația (2.89) ia în general valori între 0,1 și 1. Adoptînd o valoare medie $q=0{,}25$, din ecuația (2.114) cu (2.89) rezultă condiția :

$$0{,}25R_F(1-R_F)\frac{d_L^2}{D_L} \leqslant \frac{d_p^2}{D_G} \tag{2.115}$$

sau :

$$\frac{d_L}{d_p} \leqslant \sqrt{\frac{D_L/D_G}{0{,}25R_F(1-R_F)}}. \tag{2.116}$$

Dacă R_F **ia valori între** $R_F \approx 0{,}5$ și $R_F \approx 0{,}01$ sau 0,99, radicalul numitorului din inegalitatea (2.116) ia valori între 4 și 20 ; admițînd o valoare medie de 10, rezultă :

$$\frac{d_L}{d_p} \leqslant 10\sqrt{\frac{D_L}{D_G}} \tag{2.117}$$

și deoarece, în general, în cromatografia gazoasă se lucrează cu sisteme pentru care D_L/D_G are valori de ordinul 10^{-5}, se ajunge la condiția finală :

$$\frac{d_L}{d_p} \leqslant 0{,}03. \tag{2.118}$$

Pentru o coloană cu un suport de granulație 80—100 mesh ($d_p \approx 0{,}016$ cm), este necesar ca grosimea limită a fazei lichide să fie $d_L \leqslant 5 \cdot 10^{-4}$ cm $= 5\ \mu$m.

Eficacitatea separării suferă simțitor dacă stratul de lichid acumulat în porii suportului solid depășește mult valoarea limită a lui d_L. S-a constatat experimental că suportul de tip Chromosorb W cu un număr mare de pori cu un diametru mai mare de 5 μm este inferior, ca eficacitate a separării, față de un suport Chromosorb P cu pori în jur de 1 μm. Uniformitatea filmului de fază lichidă este o condiție esențială pentru asigurarea unei eficacități bune a coloanei. Acumularea de fază lichidă în porii cu dimensiuni mai mari ai suportului solid poate mări considerabil înălțimea talerului. În general, pentru coloane cu grosime neuniformă a fazei staționare lichide termenul $\overline{H}_{CL}$ se obține prin însumarea contribuțiilor, regiunilor 1, 2. . . j, de grosimi diferite :

$$\overline{H}_{CL} = C_L\overline{u} = R_F(1-R_F)\frac{\overline{u}}{D_L}\sum_j q_j \frac{V_{Lj}}{V_L} d_{Lj}^2 \tag{2.119}$$

Scanned with OKEN Scanner

V_{Lj} este volumul regiunii cu grosime d_{Lj}. Influența neuniformității fazei lichide se transmite valorii $\overline{H}_{CL}$ prin mărimea d_{Lj}^2. Dacă, de exemplu, 85% din faza lichidă este dispersată într-un strat de grosime uniformă d_0 și 15% ocupă un strat de grosime 10 d_0, termenul C_L este de patru ori mai mare decît valoarea lui normală, din cauza acestei fracțiuni neuniforme de numai 15%. Prin urmare, pentru a mări eficacitatea coloanei este de primă importanță să se reducă grosimea maximă, și nu grosimea medie, a stratului de fază lichidă staționară.

În ce privește cromatografia de adsorbție (gaz-solid), introducerea unor criterii pentru evaluarea rolului fazei staționare este mult mai dificilă. În general, un proces de adsorbție fizică pe o suprafață cu un singur tip de centri activi decurge extrem de rapid, încît se poate considera satisfăcută condiția $\Omega \ll 1$. Pe suprafețe eterogene, însă, cu mai multe tipuri de centri activi, termenul

$$C_S = 2R_F(1-R_F)\,\bar{t}_d\,. \tag{2.120}$$

are o contribuție mult mai mare, din cauza valorii mari a timpului mediu de desorbție, $\bar{t}_d$. Tratarea teoretică detaliată a problemei duce, în final, la următoarea expresie a acestui termen pentru cromatografia gaz-solid [69] :

$$C_S = \frac{8(1-R_F)^2\,V_M}{\alpha \bar{v} A}\,\Lambda \tag{2.121}$$

unde α este coeficientul efectiv de acomodare, $\bar{v}$ este viteza medie a moleculelor componentului gaz, V_M/A este raportul dintre volumul fazei mobile și suprafața adsorbantului, iar Λ este factorul de eterogenitate al suprafeței adsorbante, dat cu o bună aproximație de relația :

$$\Lambda = 0{,}1 \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \tag{2.122}$$

în care ΔE este intervalul de energii de adsorbție pe suprafața eterogenă. Pentru suprafețe adsorbante uniforme $\Lambda = 1$ și numai pentru suprafețe cu eterogenitate energetică foarte mare, pentru care $\Delta E \approx 10$ kcal/mol, termenul C_S devine semnificativ ca și contribuție la înălțimea talerului.

Scanned with OKEN Scanner

2.3. REZOLUȚIA ȘI OPTIMIZAREA PROCESELOR DE SEPARARE CROMATOGRAFICĂ

2.3.1. Rezoluția

Analiza cromatografică a unui amestec multicomponent presupune, în primul rînd, realizarea separării componentelor probei. Obiectivul teoriei cromatografice este elucidarea modului în care această separare este determinată de proprietățile termodinamice ale fazelor și componentelor și de dinamica proceselor din coloană. Scopul ei final este stabilirea condițiilor optime de lucru pentru efectuarea unei separări cît mai bune într-un timp cît mai scurt.

Gradul de separare a două componente, *i* și *j*, este exprimat prin noțiunea de *rezoluție*, *R*, definită ca :

$$R = 2\,\frac{t_{Rj} - t_{Ri}}{Y_i + Y_j} = \frac{\Delta t_R}{Y_i + Y_j} \qquad (2.123)$$

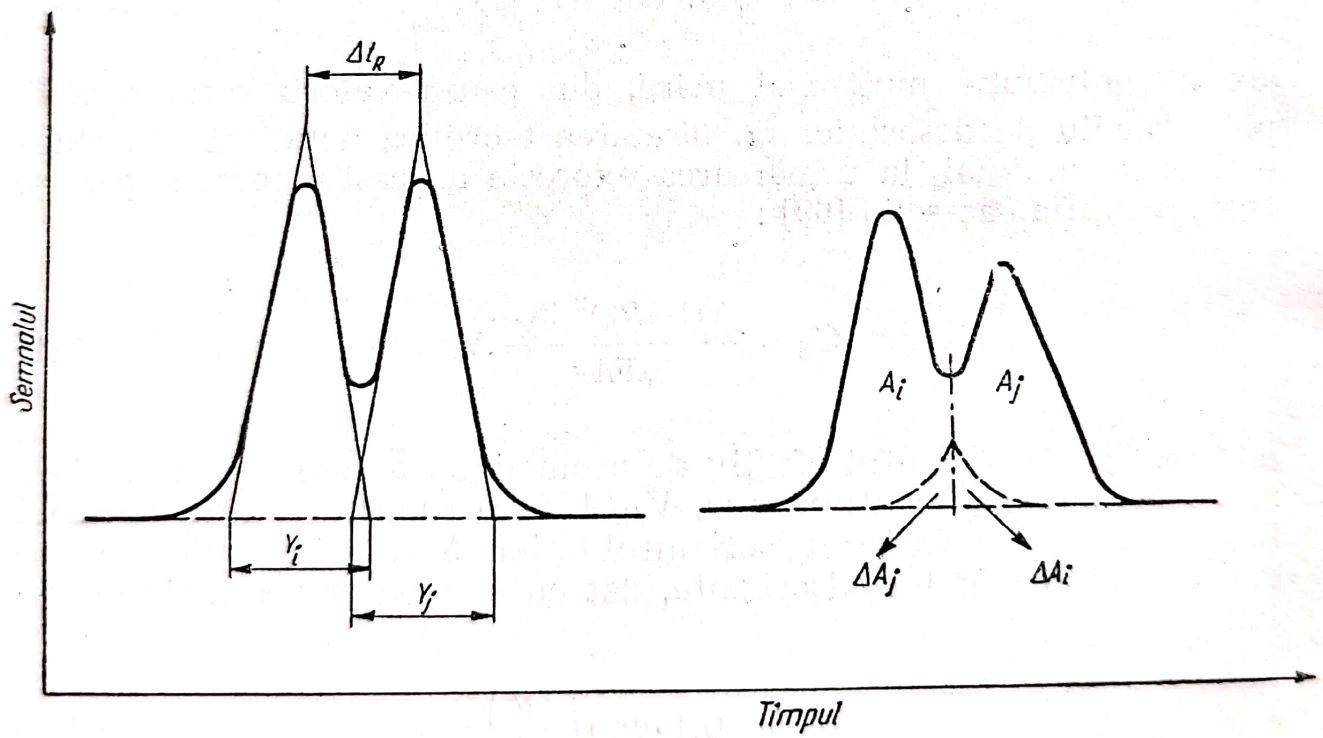


Fig. 2.11. Mărimile care definesc rezoluția și impuritățile fracționare.

unde Y_i și Y_j sînt lățimile celor două picuri (fig. 2.11). Dacă cele două picuri sînt apropiate și au arii egale, expresia de mai înainte devine :

$$R = \frac{\Delta t_R}{4\sigma} \qquad (2.124)$$

Scanned with OKEN Scanner

Este evident că mărimea rezoluției este influențată atît de proprietățile termodinamice ale sistemului, prin intermediul termenului Δt_R, cît și de eficacitatea coloanei de separare, prin intermediul termenilor Y respectiv σ.

Dacă distanța Δt_R dintre vîrfurile celor două picuri este numeric egală cu 4 σ, atunci rezoluția este egală cu 1, ceea ce corespunde unui grad de separare de 98%.

Exprimînd σ în funcție de înălțimea unui taler, conform relației (2.74), și exprimînd distanța dintre vîrfurile picurilor cu ajutorul factorului R_F sub forma :

$$\Delta t_R = \bar{u} t_R (R_{Fi} - R_{Fj}) = \bar{u} t_R \Delta R_F = L \frac{\Delta R_F}{R_F} \tag{2.125}$$

se obține pentru rezoluție următoarea expresie :

$$R = \sqrt{\frac{L}{16H}} \cdot \frac{\Delta R_F}{R_F} = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \frac{\Delta R_F}{R_F} \tag{2.126}$$

în care parametrii t_R, R_F, $N = L/H$ și H se referă la același pic, de exemplu prin convenție, la picul al doilea. Raportul $\Delta R_F/R_F$, numit *diferență relativă de viteză*, poate fi scris sub forma :

$$\frac{\Delta R_F}{R_F} = \frac{R_{Fj} - R_{Fi}}{R_F} = \frac{R_{Fj} \cdot R_{Fi}}{R_F} \left[\frac{1}{R_{Fi}} - \frac{1}{R_{Fj}} \right] \approx R_F \Delta \left[\frac{1}{R_F} \right]. \tag{2.127}$$

Ținînd seama de relația (2.11) între R_F și coeficientul cromatografic de repartiție, K, relația (2.127) devine :

$$\frac{\Delta R_F}{R_F} = \frac{V_S \Delta K}{V_M + K V_S} \tag{2.128}$$

de unde rezultă legătura între rezoluția, R, și coeficientul de repartiție K :

$$R = \sqrt{\frac{L}{16H}} \cdot \frac{V_S \Delta K}{V_M + K V_S} = \sqrt{\frac{L}{16H}} \cdot \frac{\Delta K}{K} (1 - R_F). \tag{2.129}$$

Raportul $\Delta K/K$ se numește *selectivitate relativă*.

Dacă lățimea celor două picuri diferă, raportul lor fiind definit prin $n = Y_i/Y_j$, expresia generală a rezoluției este [135] :

$$R = \frac{1}{2(1+n)} \cdot \frac{\Delta R_F}{R_F} \sqrt{N} \tag{2.130}$$

din care, pentru $n = 1$, se regăsește expresia (2.126).

Scanned with OKEN Scanner

Important de reținut este faptul că rezoluția a două picuri consecutive este cu atît mai slabă, cu cît raportul suprafețelor lor este mai mare ($n \gg 1$), respectiv suprafața primului pic este mult mai mare decît a celui de al doilea. Pentru $n = 10$, de exemplu, R scade de cinci ori. Astfel de cazuri sînt foarte frecvente în analizele de urme : picul componentului principal este urmat de picul componentului — urmă. În astfel de cazuri, conform relației (2.130), la o diferență relativă de viteză constantă, este necesar un număr N de talere teoretice mult mai mare, pentru a obține aceeași valoare R.

O diagramă foarte utilă pentru determinarea practică a numărului de talere necesar obținerii unei rezoluții date, în cazul separării a două componente care dau picuri inegale, este reprezentată în fig. 2.12, [76]. Notînd cu ΔA_i aria picului componentului i de sub picul componentului j, și cu ΔA_j — aria picului j de sub picul i (v. fig. 2.11), măsurate de la minimul dintre cele două picuri, se pot defini *impuritățile fracționare* :

$$\eta_i = \frac{\Delta A_j}{A_i} \qquad \eta_j = \frac{\Delta A_i}{A_j} \tag{2.131}$$

Introducînd ariile celor două picuri, normate în raport cu suma ariilor lor,

$$A'_i = \frac{A_i}{A_i + A_j} \quad \text{și} \quad A'_j = \frac{A_j}{A_i + A_j} \quad \text{unde} \quad A'_i + A'_j = 1 \tag{2.132}$$

impuritatea fracționară, η, trebuie înmulțită cu factorul

$$\frac{(A'_i + A'_j)^2}{2A'_i A'_j}$$

din cauza inegalității ariilor. Determinînd ariile normate, A'_i și A'_j, din cromatograma amestecului de separat și utilizînd diagrama din fig. 2.12, se poate calcula numărul de talere necesare pentru obținerea unui factor de separare α_{ij} dat, la o impuritate fracționară η dată. De exemplu, pentru picurile $A'_i = 0{,}7$ și $A'_j = 0{,}3$ ale unei cromatograme, cu $\alpha_{ij} = 1{,}04$ și impuritatea fracționară $\eta = 10^{-2} = 1\%$, rezultă :

$$\frac{\eta (A'_i + A'_j)^2}{2A'_i A'_j} = 1{,}38 \cdot 10^{-2}$$

Scanned with OKEN Scanner

care, pentru linia diagonală corespunzătoare la $\alpha_{ij} = 1{,}04$ din diagramă, dă numărul de talere necesar $N = 14\,000$.

Din relaţia (2.129) rezultă modul în care rezoluţia depinde, prin intermediul mărimii H, de valoarea parametrilor care determină efi-

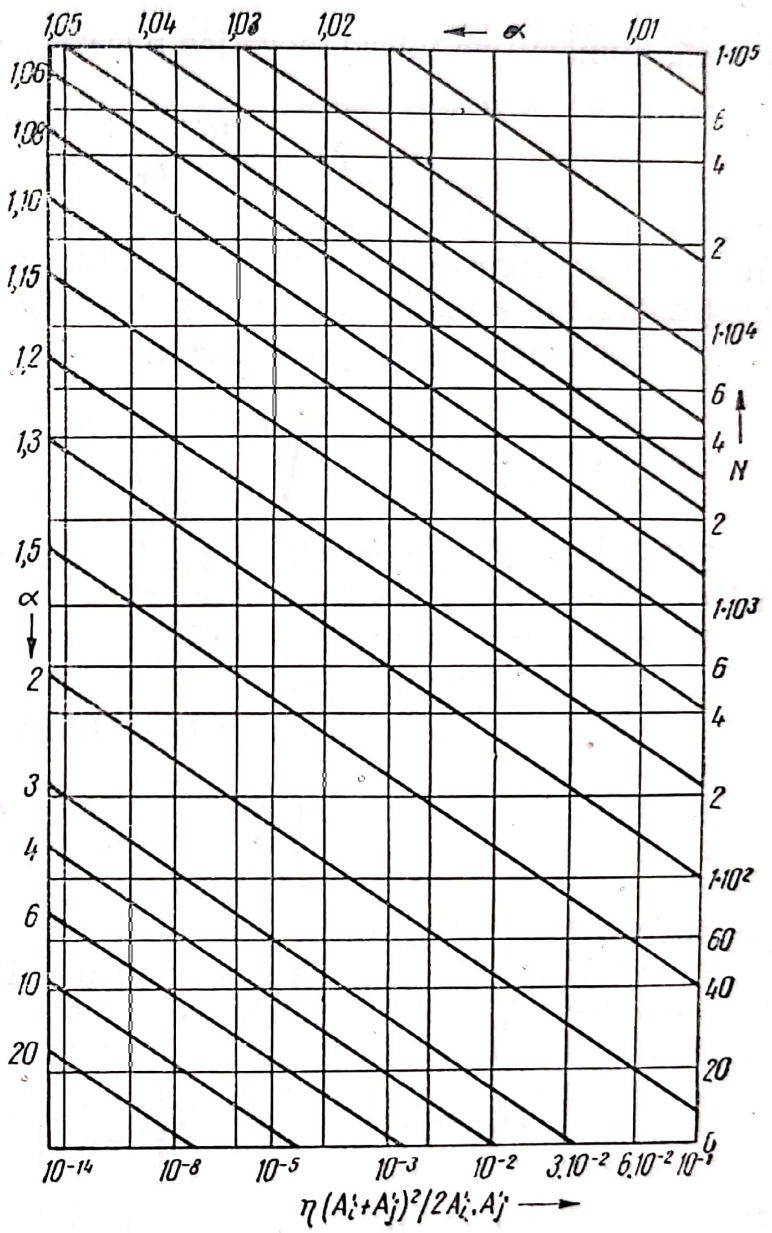


Fig. 2.12. Diagrama pentru determinarea numărului de talere, pentru o impuritate fracţionară şi un factor de separare dat [76].

cacitatea coloanei. Rezultă totodată faptul că, rezoluţia creşte proporţional cu $\sqrt{L}$, teoretic putîndu-se obţine orice rezoluţie dorită, dacă se utilizează o coloană de lungime corespunzătoare. Acest lucru reiese şi din definiţia (2.123) a rezoluţiei, deoarece distanţa dintre picuri Δt_R creşte direct proporţional cu L, în timp ce lăţimea unui pic creşte

Scanned with OKEN Scanner

cu $\sqrt{L}$. Luînd $R=1$ ca valoare convenabilă a rezoluției, rezultă că lungimea de coloană necesară pentru valori H și K date, conform (2.129) este :

$$L=16H[R(V_M+KV_S)]^2\frac{1}{(V_S\Delta K)^2} \tag{2.133}$$

sau că, numărul de talere teoretice necesare este :

$$N=16\frac{[R(V_M+KV_S)]^2}{(V_S\Delta K)^2}. \tag{2.134}$$

În ceea ce privește dependența rezoluției de R_F este evident, din relația (2.129), că ea tinde la zero pentru $R_F=1$.

Scriind ecuația (2.126) sub forma :

$$\sqrt{\frac{N}{16}}=\frac{R}{\Delta R_F/R_F} \tag{2.135}$$

se definește *rezoluția specifică* a coloanei, ca rezoluție pe unitatea de diferență relativă de viteză. Această mărime depinde numai de eficacitatea coloanei și variază puțin de la o pereche de picuri la alta, spre deosebire de rezoluția R.

Analog, se poate regrupa relația (2.129) sub forma :

$$\sqrt{\frac{N}{16}(1-R_F)^2}=\frac{R}{\Delta K/K} \tag{2.136}$$

produsul $N(1-R_F)^2$ fiind o măsură a rezoluției pe unitate de selectivitate relativă. Această mărime este numită *numărul efectiv de talere teoretice* N_{ef} [51] :

$$N_{ef}=N(1-R_F)^2=N\left[\frac{K_j}{1+K_j}\right]^2=\frac{L}{H}\left[\frac{K_j}{1+K_j}\right]^2 \tag{2.137}$$

și are avantajul că, spre deosebire de N, devine zero la $R_F=1$, ca și rezoluția R. Corespunzător, se definește înălțimea efectivă a unui taler teoretic, H_{ef}, ca raportul $H_{ef}=L/N_{ef}$. Raportul $\Delta K/K$ este legat de reținerea relativă r_{jl} prin relația (2.17) :

$$\frac{\Delta K}{K_j}=\frac{K_j-K_l}{K_j}=\frac{r_{jl}-1}{r_{jl}} \tag{2.138}$$

Scanned with OKEN Scanner

putîndu-se exprima astfel numărul efectiv de talere teoretice în funcție de reținerea relativă r_{ji}:

$$N_{ef}=16R^2\left[\frac{K_j}{K}\right]^2=16R^2\left[\frac{r_{ji}}{r_{ji}-1}\right]^2 \qquad (2.139)$$

obținîndu-se o relație identică cu expresia factorului de separare introdus de Purnell [216].

Pe baza celor de mai înainte, se poate scrie rezoluția R sub forma:

$$R=\left[\frac{r_{ji}-1}{r_{ji}}\right]\left[\frac{K_j}{K_j+1}\right]\frac{\sqrt{N_j}}{4}=\frac{1}{4}\,\frac{r_{ji}-1}{r_{ji}}\sqrt{N_{ef,\,j}}. \qquad (2.140)$$

Notînd cu ΔI_{ji} diferența indicilor de reținere ai celor două componente j și i și exprimînd reținerea relativă r_{ji} în funcție de numărul efectiv de talere teoretice, N_{ef}, cu ajutorul ecuației (2.140), se obține o relație care leagă ΔI_{ji} de N_{ef} [61]:

$$\Delta I_{ij}=I_j-I_i=100\,\frac{\lg r_{ji}}{\lg r_{z+1,\,z}}=\frac{100}{\lg r_{z+1,\,z}}\cdot\lg\frac{\sqrt{N_{ef,\,j}}}{\sqrt{N_{ef,\,j}}-4R}. \qquad (2.141)$$

Reținerea relativă $r_{z+1,\,z}$ este constantă pentru o serie omologă. Ea variază însă cu temperatura conform relației (2.53). Dacă se utilizează ca fază staționară scalanul, constantele a și b au valorile $a=-0{,}2853$ și $b=231{,}4$ [32].

În prezent se utilizează cu precădere exprimarea parametrilor de reținere în funcție de indicele de reținere. Se poate lesne calcula, în acest mod, lungimea de coloană necesară pentru separarea a două componente i și j, cu o rezoluție dată, folosind valorile I_i și I_j tabelate și cunoscînd înălțimea talerului teoretic și valoarea R_F sau K pentru unul din componente (de exemplu pentru j). Se pune, de exemplu, problema separării 2,5 -dimetilhexenului (i), 2,4 -dimetilhexen (j), cu o rezoluție $R=1{,}5$ într-o coloană capilară, pe scalan, la 45 °C, pentru care $H_j=0{,}77$ mm și $K_j=9{,}42$. Din anexa IV, ținînd seama și de variația indicelui de reținere în funcție de temperatură, se scot valorile $I_j=732{,}5$ și $I_i=729$; cu valorile constantelor a și b date mai înainte, se obține $r_{z+1,\,z}=2{,}745$ la 45 °C. Rezultă $\lg r_{ji}=0{,}01314$ (conform relației (2.140) și $r_{ji}=1{,}036$. Utilizînd relația (2.139) se găsește $N_{ef}=29820$; cu relația (2.137) se obține numărul de talere necesar $N=36470$ și, deci, lungimea de coloană necesară $L=28{,}1$ m.

Dacă se dă lungimea coloanei, de exemplu $L=45{,}72$ m, se poate calcula numărul de talere $N=59380$, iar cu relația (2.140) — rezolu-

Scanned with OKEN Scanner

ția separării pentru coloana dată : $R=1{,}91$. Concordanța cu valorile măsurate experimental pentru acest exemplu [61] : $R_{jl}=1{,}034$, respectiv $R=1{,}84$ este foarte bună.

Pentru a stabili legătura între rezoluție și diferența variațiilor entalpiilor libere de repartiție ale componentelor separate, i și j, se pleacă de la relația (2.23). Pentru selectivitatea relativă a două picuri apropiate se obține :

$$\frac{\Delta\overline{K}}{\overline{K}} \approx \frac{\Delta\overline{G}_j^0-\Delta\overline{G}_i^0}{RT} = -\Delta\left(\frac{\Delta\overline{G}^0}{RT}\right) \tag{2.142}$$

deci o relație de proporționalitate directă între $\Delta\overline{K}$ și diferența variației entalpiei libere, și nu o dependență exponențială [69].

2.3.2. Optimizarea proceselor de separare

Cunoscînd modul în care depinde rezoluția de diferiții parametri ai coloanei, se poate trece la determinarea valorilor corespunzătoare unei rezoluții optime, ale acestor parametri. Trebuie, însă, subliniat faptul că prin optimizarea separării în raport cu rezoluția nu se realizează și optimizarea în raport cu timpul de analiză — aceasta din urmă trebuind discutată aparte. Din acest punct de vedere, noțiunea de rezoluție definită prin relația (2.123) nu este completă, deoarece efectuarea unei analize cromatografice în condiții optime presupune atît un timp minim de analiză, cît și o lungime minimă a coloanei [92 a].

Dacă lungimea coloanei, L, și toți parametrii de reținere sînt fixați, din ecuația (2.128) rezultă că rezoluția separării poate fi influențată numai prin intermediul înălțimii talerului, H, a cărei valoare minimă este aproximativ de 1—2 diametre de particulă, respectiv de ordinul de mărime al diametrului unei coloane capilare.

2.3.2.1. **Lungimea minimă de coloană.** Pentru o separare dată, lungimea minimă de coloană (în unități d_p) se stabilește avînd în vedere următoarele considerente. Din relația (2.128) rezultă că :

$$\frac{L}{H} = \frac{16R}{[(\Delta K/K)(1-R_F)]^2} \tag{2.143}$$

astfel, pentru $H>2d_p$:

$$\frac{L}{d_p} > \frac{32R}{[(\Delta K/K)(1-R_F)]^2} \tag{2.144}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru efectuarea unei bune separări ($R \approx 1$), cu observația că, de obicei, $(1-R_F) \approx 1$, se stabilește condiția de lungime a coloanei :

$$\frac{L}{d_p} > 32\left[\frac{K}{\Delta K}\right]^2 = 32\left[\frac{R_F}{\Delta R_F}\right]^2. \qquad (2.145)$$

Conform ecuației (2.126), rezoluția crește cu creșterea lungimii coloanei. În același timp, însă, crește și timpul de analiză, precum și dificultatea construcției coloanei. Practic, se alege o lungime optimă de coloană, de exemplu lungimea corespunzătoare la $R=1$, dar nu mai mare. Creșterea rezoluției cu lungimea coloanei, conform relației (2.126), are loc atîta timp cît înălțimea medie a talerului, $\overline{H}$, rămîne constantă. Experimental s-a constatat, însă, o creștere a lui $\overline{H}$ cu lungimea coloanei. Aceasta chiar într-un domeniu în care conform teoriei n-ar trebui să existe o asemenea variație, adică pentru cazul în care mărimea lui $\overline{H}$ este determinată de transferul de masă prin faza staționară ($C_S \gg C_G$). Deși o asemenea comportare este deocamdată inexplicabilă teoretic, trebuie să se țină cont de ea la dimensionarea coloanelor pentru o rezoluție determinată [100].

Din ecuația (2.76), rezultă că viteza optimă a eluentului va fi aceea care corespunde la înălțime minimă a talerului. Deoarece viteza minimă se află în vecinătate a lui $\nu=1$, rezultă că viteza optimă este aproximativ :

$$\overline{u}_{opt} \sim \frac{D_G}{d_p} \qquad (2.146)$$

adică de ordinul a 10 cm/s.

Viteza optimă pentru obținerea unei rezoluții maxime nu coincide, însă, cu viteza optimă pentru realizarea separării într-un timp minim, aceasta din urmă fiind, de obicei, puțin mai mare. Minimul valorii $\overline{H}$ în raport cu $\overline{u}$ se obține prin egalarea cu zero a derivatei lui $\overline{H}$ în raport cu $\overline{u}$ (ecuația Van Deemter) :

$$\overline{H}_{min} = 2\sqrt{BC} \qquad (2.147)$$

și

$$\overline{u}_{opt} = \sqrt{\frac{B}{C}}. \qquad (2.148)$$

Neglijînd, în primă aproximație, contribuția transferului de masă în faza staționară (v. 2.2.), rezultă din această relație că, pentru coloane capilare $\overline{H}_{min}$ variază între valorile $\overline{H}_{min} = 0{,}58\ r_0$ la $K=0$ și $\overline{H}_{min} = 1{,}91\ r_0$ la $K = 1\,000$. Prin urmare, într-un domeniu foarte larg de valori ale parametrilor de reținere se poate considera înălțimea minimă a talerului teoretic aproximativ egală cu diametrul in-

Scanned with OKEN Scanner

terior $d_0 = 2r_0$ al coloanei capilare : $\overline{H_{min}} \approx d_0$, deşi valorile calculate astfel sînt puţin mai mici decît cele determinate experimental [134]. Corespunzător, performanţa optimă a coloanei va fi $N' = 1\,000/d_0$. În limitele aceluiaşi domeniu de valori K, viteza medie liniară optimă variază între $\bar{u}_{opt} \approx 140\, D_G/d_0$ şi $\bar{u}_{opt} \approx 40\, D_G/d_0$ (cu d_0 exprimat în mm) — ceea ce corespunde la $\bar{u}_{opt} \approx 4/d_0$ cm/s pentru hidrogen şi circa $0{,}2/d_0$ cm/s pentru celelalte gaze. Practic, se lucrează cu valori mai mari ale vitezei eluentului, pentru a reduce timpul de analiză. În general, viteza eluentului poate depăşi destul de mult valoarea $\bar{u}_{opt}$ corespunzătoare la $\overline{H_{min}}$, atît în coloane capilare cît şi în coloane cu umplutură, fără ca rezoluţia să scadă sensibil. Într-adevăr, pentru o înălţime dată $\overline{H}$ a talerului, respectiv pentru o rezoluţie R dată, se obţine :

$$\frac{\overline{H}}{\overline{H}_{min}} = \frac{1}{2}\left[\frac{\bar{u}}{\bar{u}_{opt}} + \frac{\bar{u}_{opt}}{\bar{u}}\right] \tag{2.149}$$

$$\frac{R}{R_{max}} = \frac{1}{\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\bar{u}}{\bar{u}_{opt}} + \frac{u_{opt}}{\bar{u}}\right)\right]^2} \tag{2.150}$$

şi din tabelul 2.2 rezultă că viteza eluentului poate varia cu două ordine de mărime, fără ca rezoluţia să se abată sensibil de la valoarea maximă [69].

Tabelul 2.2

Scăderea rezoluţiei în funcţie de abaterea vitezei eluentului de la valoarea de optim [69]

Procente din rezoluţia maximă	Extremele raportului u/u_{opt}
89	$\frac{1}{2} - 2$
77	$\frac{1}{3} - 3$
69	$\frac{1}{4} - 4$
62	$\frac{1}{5} - 5$
45	$\frac{1}{10} - 10$

Scanned with OKEN Scanner

Înălțimea talerului scade, iar rezoluția crește, cu scăderea diametrului particulelor umpluturii. Optimul teoretic fiind la $d_p = 0$, rezultă că practic este bine să se lucreze cu umpluturi cu granulație cît mai mică. Utilizarea unor granulații mici este, însă, limitată de dificultăți preparative, precum și de mărirea rezistenței la curgerea eluentului.

Căderea de presiune influențează mărimea rezoluției prin intermediul valorilor D_G și H. De asemenea, rezoluția depinde de temperatură, în special prin intermediul selectivității relative $\Delta K/K$, care variază cu temperatura conform relației (2.142). Analog, și înălțimea talerului variază cu temperatura, prin intermediul valorilor D_G. Din punct de vedere practic, la alegerea temperaturii optime trebuie să se țină seama de dependența de temperatură a indicelui de reținere, descrisă de relația (2.54). Reprezentări grafice de tipul celor din fig. 2.5 permit alegerea temperaturii corespunzătoare unei rezoluții optime pentru separarea a două sau mai multe componente.

2.3.2.2. **Timpul de analiză.** Se presupune că pe o lungime dată de coloană, se obține o rezoluție mai mare decît cea necesară. „Excesul" de rezoluție s-ar putea valorifica pentru creșterea vitezei de separare. Și anume, se poate mări viteza eluentului — care este proporțională cu viteza de separare — pînă la limita de creștere a înălțimii talerului. Din relația (2.149) și din tabelul 2.2 se observă că o creștere de zece ori a vitezei eluentului nu duce la o creștere considerabilă a înălțimii talerului și, prin urmare, nu micșorează simțitor rezoluția. Viteza de separare poate fi mărită, de asemenea, prin ridicarea temperaturii.

Dacă se urmărește optimizarea timpului de analiză prin variația lungimii coloanei, se procedează după următorul raționament. Ecuația (2.134) dă numărul minim de talere necesar pentru a realiza o separare dată, timpul de analiză fiind :

$$t = \frac{N}{R_F} \frac{\overline{H}}{\overline{u}} \tag{2.151}$$

astfel că, optimul se realizează la un raport $\overline{H}/\overline{u}$ cît mai mic posibil. Conform acestei relații, tangenta ($m = \overline{H}/\overline{u} \cdot \overline{u}_{opt}/\overline{H}_{min}$) într-un punct al hiperbolei din fig. 2.13, este proporțională cu timpul de analiză corespunzător valorilor $\overline{H}$ și $\overline{u}$ respective. Se observă că, la o viteză a eluentului de două ori mai mare decît valoarea $\overline{u}_{opt}$ corespunzătoare la $\overline{H}_{min}$, timpul de analiză este redus cu 38%, pe cînd pentru o viteză de cinci ori mai mare decît $\overline{u}_{opt}$, timpul de analiză este redus

Scanned with OKEN Scanner

numai cu 48%. Dacă se alege o viteză adecvată a eluentului, lungimea de coloană necesară va fi $L=N\overline{H}$, valoarea $\overline{H}$ luîndu-se direct din fig. 2.13. Cu relația (2.149) și pe baza celor de mai înainte, rezultă că

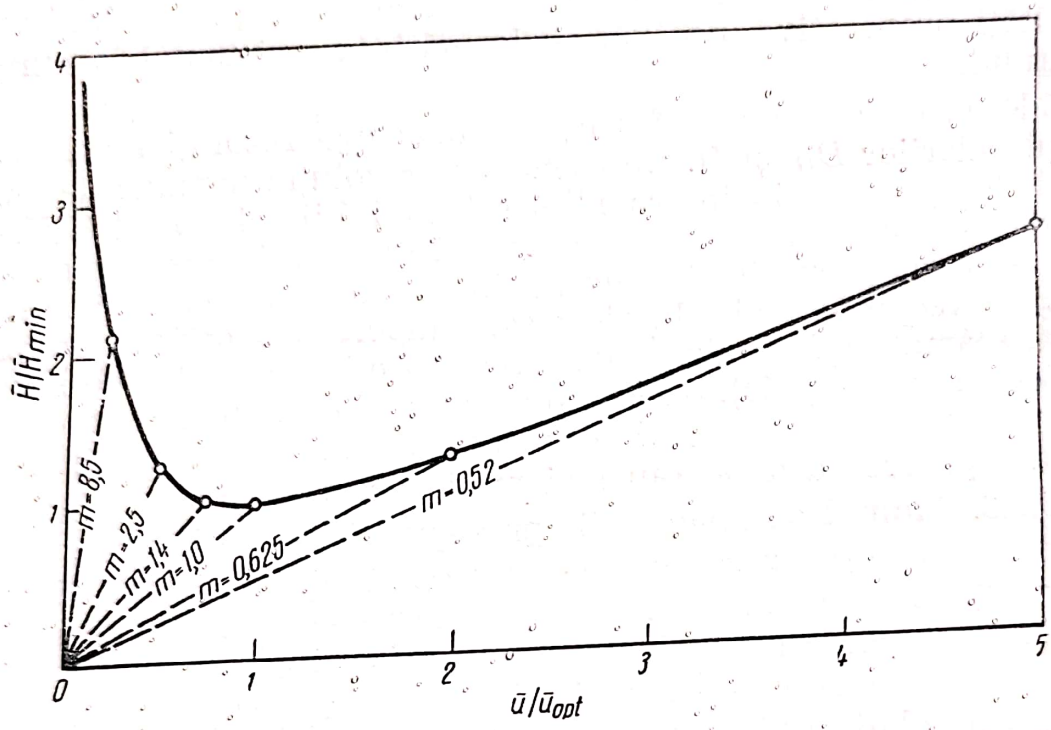


Fig. 2.13. Determinarea timpului de analiză în funcție de raportul m [69].

timpul de analiză poate fi redus la o fracțiune din timpul corespunzător la $\overline{u}_{opt}$, fracțiune determinată de valoarea raportului :

$$m=\frac{\overline{H}/\overline{u}}{\overline{H}_{min}/\overline{u}_{opt}}=\frac{1}{2}\left[1+\left(\frac{\overline{u}_{opt}}{\overline{u}}\right)^2\right] \qquad (2.152)$$

și corespunzător :

$$\frac{L}{L_{opt}}=\frac{1}{2}\left[\frac{\overline{u}}{\overline{u}_{opt}}+\frac{\overline{u}_{opt}}{\overline{u}}\right]. \qquad (2.153)$$

În acest caz viteza nu poate depăși dublul valorii vitezei optime, deoarece în caz contrar ar avea loc o creștere a lungimii coloanei peste valoarea optimă, ceea ce ar duce din nou la o creștere a timpului de analiză.

Timpul minim de analiză se obține la viteze liniare ale eluentului mult mai mari decît valoarea $\overline{u}_{opt}$, unde difuziunea longitudinală nu mai constituie o frînă. Cu această observație și pe baza relației (2.151), raportul $\overline{H}/\overline{u}$ se poate înlocui cu termenul C din ecuația cine-

Scanned with OKEN Scanner

tică a înălțimii talerului. Pentru cromatografia de repartiție gaz-lichid, acest termen are valoarea :

$$\frac{\bar{H}}{\bar{u}} = C = C_G + C_L = \frac{\omega d_p^2}{D_G} + \frac{qR_F(1-R_F)\,d_L^2}{D_L}. \qquad (2.154)$$

Din relația (2.136) scrisă sub forma :

$$N = \frac{16R^2}{[(\Delta K/K)(1-R_F)]^2}$$

rezultă expresia timpului minim de analiză :

$$t_{min} = \frac{16R^2}{(\Delta K/K)^2(1-R_F)^2 R_F}\left[\frac{\omega d_p^2}{D_G} + qR_F(1-R_F)\frac{d_L^2}{D_L}\right]. \qquad (2.155)$$

Prin urmare, pentru a micșora timpul de analiză, valoarea R_F nu trebuie să se apropie mult de unitate, iar selectivitatea relativă $\Delta K/K$ trebuie să fie cît mai mare cu putință ; de asemenea, este utilă micșorarea dimensiunilor particulelor umpluturii și alegerea unor faze, mobilă și staționară, cu coeficient de difuziune cît mai mare. Micșorarea granulației umpluturii este, însă, limitată de creșterea gradientului de presiune. Din relația (2.155) mai rezultă că, timpul de analiză este cu atît mai mic cu cît grosimea d_L a filmului lichid este mai mică și cu cît factorul de configurație q este mai mic. Experimental s-a constatat [230] că, din punctul de vedere al timpului de analiză, cantitatea optimă de fază staționară lichidă pe umplutură este în general 4—12%.

Temperatura influențează valoarea timpului de analiză într-un mod aparte, prin intermediul diferiților parametri care intră în ecuația (2.155). Trebuie avut grijă ca, variind temperatura, valoarea R_F să nu se apropie prea mult de unitate. Dependența termenului $\Delta K/K$ de temperatură este dată de relația (2.142).

Pentru coloane capilare, pentru care sînt valabile relațiile (2.154) și (2.91), (2.105), timpul minim de analiză este determinat de :

$$t_{min} = 16R^2\left[\frac{r_{jl}}{r_{jl}-1}\right]^2 \frac{1+k}{k^2}\left[\frac{2}{3}\frac{kd_L^2}{D_L} + \frac{r_0^2}{24D_G}(1+6k+11k^2)\right] \qquad (2.156)$$

Grosimea filmului de lichid joacă un rol important la valori k, respectiv K, mici și la $C_G < C_L$, iar la valori K mari și pentru $C_G > C_L$ — rolul grosimii filmului scade. În fig. 2.14 este reprezentată variația termenului $C = C_G + C_L$ în funcție de K la diferite rapoarte d_0/d_L [134]. Pentru rapoarte d_0/d_L mici, se obțin valori C mari. În ce pri-

Scanned with OKEN Scanner

vește variația timpului de analiză cu raportul d_0/d_L la valori k constante, fig. 2.15 indică existența unor minime în intervalul $d_0/d_L = 2\,000 \ldots 4\,000$ [232]; pentru coloanele capilare utilizate curent ($d_0 \approx 0{,}2$ mm), acestea corespund la grosimi ale filmului lichid $d_L \approx 0{,}07—0{,}05$ μm.

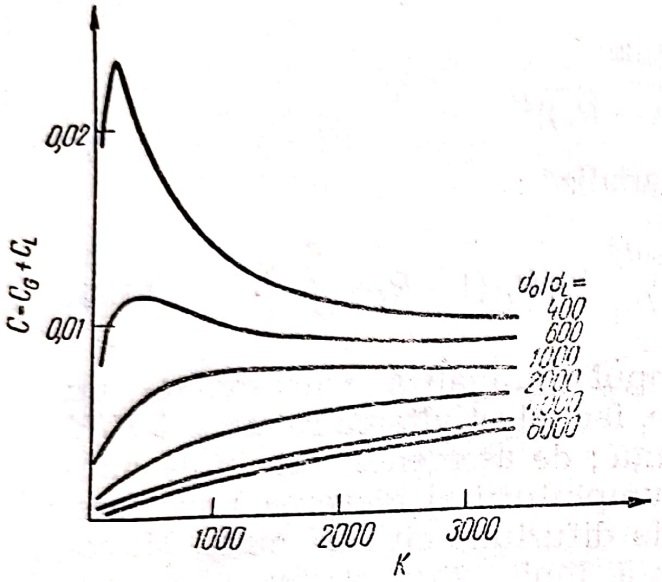


Fig. 2.14. Variația contribuției transferului de masă global în funcție de grosimea filmului lichid și de valoarea coeficientului cromatografic de repartiție [134].

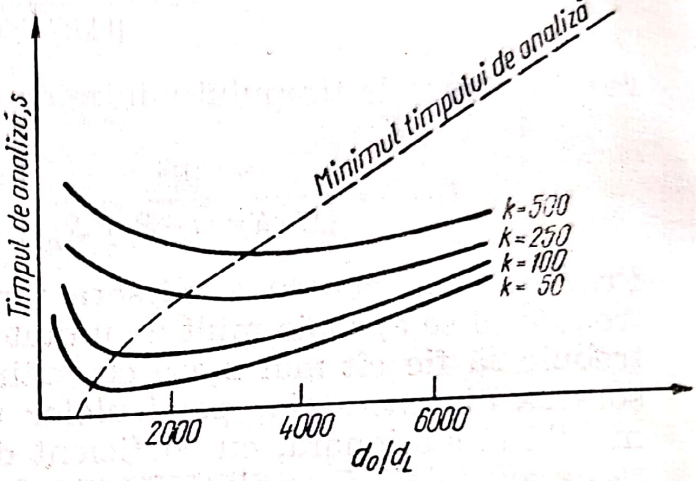


Fig. 2.15. Variația timpului de analiză în funcție de grosimea filmului lichid și de valoarea coeficientului cromatografic de repartiție.

2.3.2.3. **Influența cantității de probă.** Din examinarea relației (2.123), rezultă influența cantității de probă injectată în coloană, asupra rezoluției separării.

În condiții constante de lucru, timpii de apariție ai celor două componente i și j nu variază, în general, cu mărimea picului, respectiv cu concentrația componentului (cromatografie liniară). În schimb, lățimea picurilor Y crește cu mărimea ariei — ducînd astfel la suprapunerea picurilor și deci la o scădere a rezoluției, R, respectiv la o creștere a impurității fracționare, η. Pe de altă parte, aria picului este proporțională cu cantitatea de component — la sensibilitate constantă și răspuns liniar al detectorului (v. § 2.10), fig. 2.16, *a*, respectiv este proporțională cu sensibilitatea detectorului față de componentul dat — la cantitate constantă de probă, fig. 2.16, *b*. La aceasta se mai adaugă un inconvenient: din cauza neliniarității izotermelor de repartiție la concentrații mari, picurile prezintă o asimetrie care se accentuează cu creșterea cantității de probă, iar valoarea A_s in-

fluențează numărul de talere, N, al coloanei. În special la separarea unei urme, care urmează după un component de concentrație foarte mare, caz în care se aplică relația (2.130), dificultățile sporesc din acest punct de vedere.

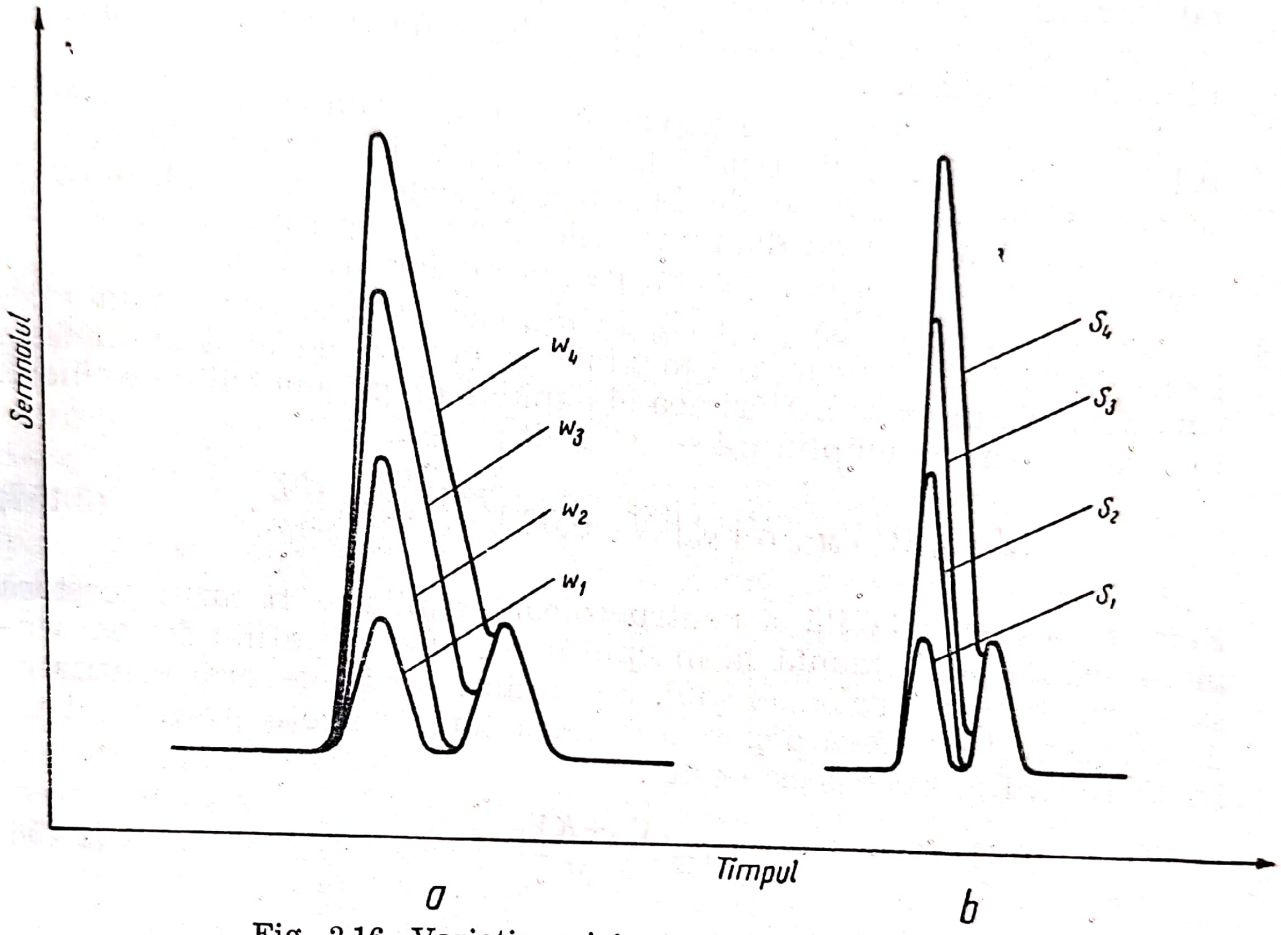


Fig. 2.16. Variația ariei picului cromatografic :

a — în funcție de cantitatea de component, la sensibilitatea constantă a detectorului (W_1, W_2 . . .) ; b — în funcție de sensibilitatea detectorului la cantitate constantă de component (S_1, S_2 . . .).

Introducerea probei în coloană, în condiții ideale din punctul de vedere al rezoluției, ar presupune respectarea a două cerințe :

— la intrarea în coloană, întreaga probă să ocupe numai volumul corespunzător unui taler teoretic, deci să se dispună pe o lungime de 0,2—1 mm ; aceasta ar corespunde la un volum de probă de $5 \cdot 10^{-6}$—$1 \cdot 10^{-3}$ cm^3 pentru coloane cu diametrul interior între 0,2 mm (coloane capilare) și 4 mm (coloane cu umplutură) ;

— concentrația componentelor din probă să fie suficient de mică, încît să se lucreze în domeniul liniar al izotermei de repartiție, chiar și la intrarea în coloană. Realizarea condiției este funcție de cantita-

Scanned with OKEN Scanner

tea de fază staționară pe taler, V_S/N, respectiv de grosimea stratului de fază staționară, d_S și de tipul izotermei de repartiție.

Posibilitățile practice de respectare a acestor cerințe sînt limitate atît de sensibilitatea detectorului, cît și de realizarea unor dispozitive de introducere reproductibilă a unor probe atît de mici. Din această cauză, performanțele reale ale coloanelor cromatografice nu sînt exploatate la maxim.

Păstrarea volumului de probă la o valoare minimă, din momentul introducerii probei și pînă la intrarea ei în coloană, depinde de utilizarea unor conducte de legătură adecvate. Acestea trebuie să fie cît mai scurte și cu diametru mic și să nu introducă efecte perturbatoare de adsorbție a probei pe pereții lor interiori.

Cantitatea de probă (vapori), în ml, care reduce performanța coloanei la 90% din valoarea ei maximă, se notează cu W și se numește *capacitate de încărcare*. Mărimea ei depinde de parametrii de reținere. Pentru coloane cu umplutură s-a stabilit [143] :

$$W=0,2\,(V_M+KV_S)\sqrt{N}=0,02\,V_M\,(1+K)\sqrt{\frac{L}{H}}\cdot \qquad (2.157)$$

Relația nu este valabilă și pentru coloane capilare, în cazul acestora pierderea de performanță la începutul coloanei neputînd fi compensată prin lungirea coloanei [49]. S-a arătat că, în general cantitatea de probă nu trebuie să depășească capacitatea de reținere a unui taler teoretic. Deoarece acesta este :

$$v=\frac{V_G+KV_S}{N} \qquad (2.158)$$

respectiv, avînd :

$$k=KV_S/V_G \text{ și } N'=1\,000/N \qquad (2.159)$$

$$v=\frac{V_G}{N}(1+k)=\frac{\pi d_0^2}{4N}L\,(1+k)=\frac{\pi d_0^2}{4}H\,(1+k)\approx 0,5\cdot 10^{-3}d_0^3\,(1+k)\ [\text{ml}] \qquad (2.160)$$

rezultă că valoarea W, exprimată în grame, va fi :

$$W=\frac{M}{22\,400}v\approx 0,02\cdot 10^{-6}\,Md_0^3(1+k) \qquad (2.161)$$

unde M este masa moleculară a componentului. De exemplu, pentru o coloană capilară cu $d_0=0,2$ mm (pe scalan cu $k=11$), capacitatea de încărcare cu n-heptan este $W=2\cdot 10^{-7}$ g. Creșterea cantității de probă micșorează rapid performanța coloanei (fig. 2.17).

Scanned with OKEN Scanner

În concluzie se menționează următorul aspect : mărimea care caracterizează eficiența coloanei de separare este înălțimea echivalentă a unui taler teoretic H. Această mărime se determină (v. 2.2) din lățimea unui pic din cromatogramă. Dacă se dimensionează o coloană în vederea realizării unei rezoluții date, trebuie să se țină seama de o serie de factori exteriori, nelegați de coloană, care pot influența lățimea unui pic, mascînd performanța reală a coloanei. Asemenea factori sînt : introducerea prea lentă a probei ; lărgirea zonei de probă, respectiv a zonelor componentelor separate, din cauza supradimensionării conductelor de legătură ; fenomene de adsorbție pe pereții conductelor de legătură ; viteză de răspuns prea mică a detectorului, respectiv a înregistratorului.

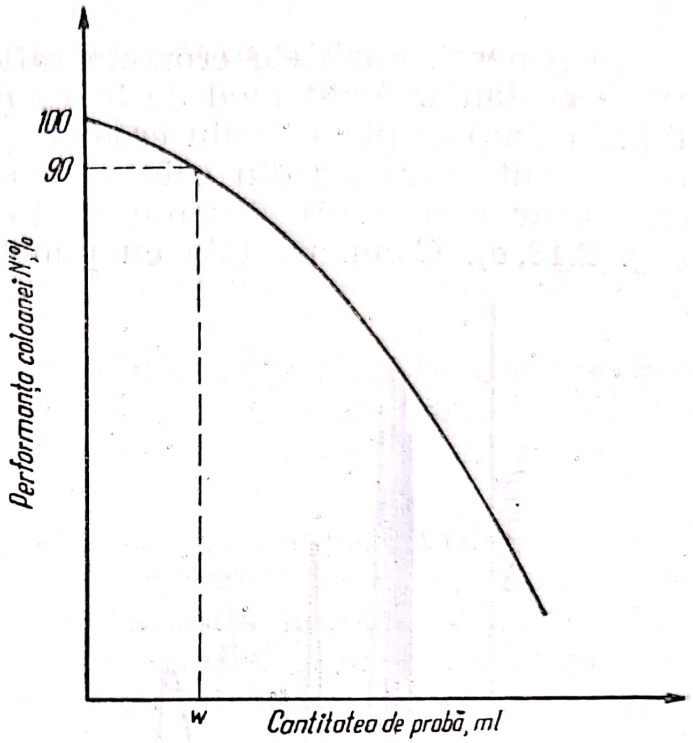


Fig. 2.17. Variația performanței coloanei în funcție de cantitatea de probă.

Influența factorilor extra-coloană asupra eficienței ei poate fi apreciată cu ajutorul relației (2.79). Notînd cu σ_c devierea standard datorită proceselor din interiorul coloanei, cu σ_p devierea standard datorită probei și cu σ_d devierea standard datorită detectorului și înregistratorului, se obține pentru devierea standard totală σ, determinată din lățimea picului de pe cromatogramă, expresia :

$$\sigma = \sqrt{\sigma_c^2 + \sigma_p^2 + \sigma_d^2} \qquad (2.162)$$

De exemplu, pentru $\sigma_c = 10$ s, $\sigma_p = 1$ s și $\sigma_d = 1$ s, rezultă

$$\sigma = \sqrt{102} = 10{,}0995 \approx 10{,}1 \text{ s.}$$

Aceasta înseamnă că o contribuție de 20% a factorilor extra-coloană la devierea standard totală, produce o creștere de numai 1% a lățimii picului. Contribuția factorilor extra-coloană poate deveni semnificativă atunci cînd devierea standard σ_c este comparabilă cu σ_p și σ_d, deci în cazul picurilor foarte înguste.

2.4. PROGRAMAREA TEMPERATURII ȘI A DEBITULUI DE ELUENT

2.4.1. Programarea temperaturii

În general, analizele cromatografice se efectuează la o temperatură constantă. Acest mod de lucru (izoterm) are, însă, un dezavantaj : în timp ce picurile din cromatogramă, corespunzătoare primelor componente care ies din coloană, sînt înguste și apropiate, picurile care apar mai tîrziu sînt din ce în ce mai late și mai distanțate (fig. 2.18, *a*). Componentele cu punctele de fierbere mai înalte pot

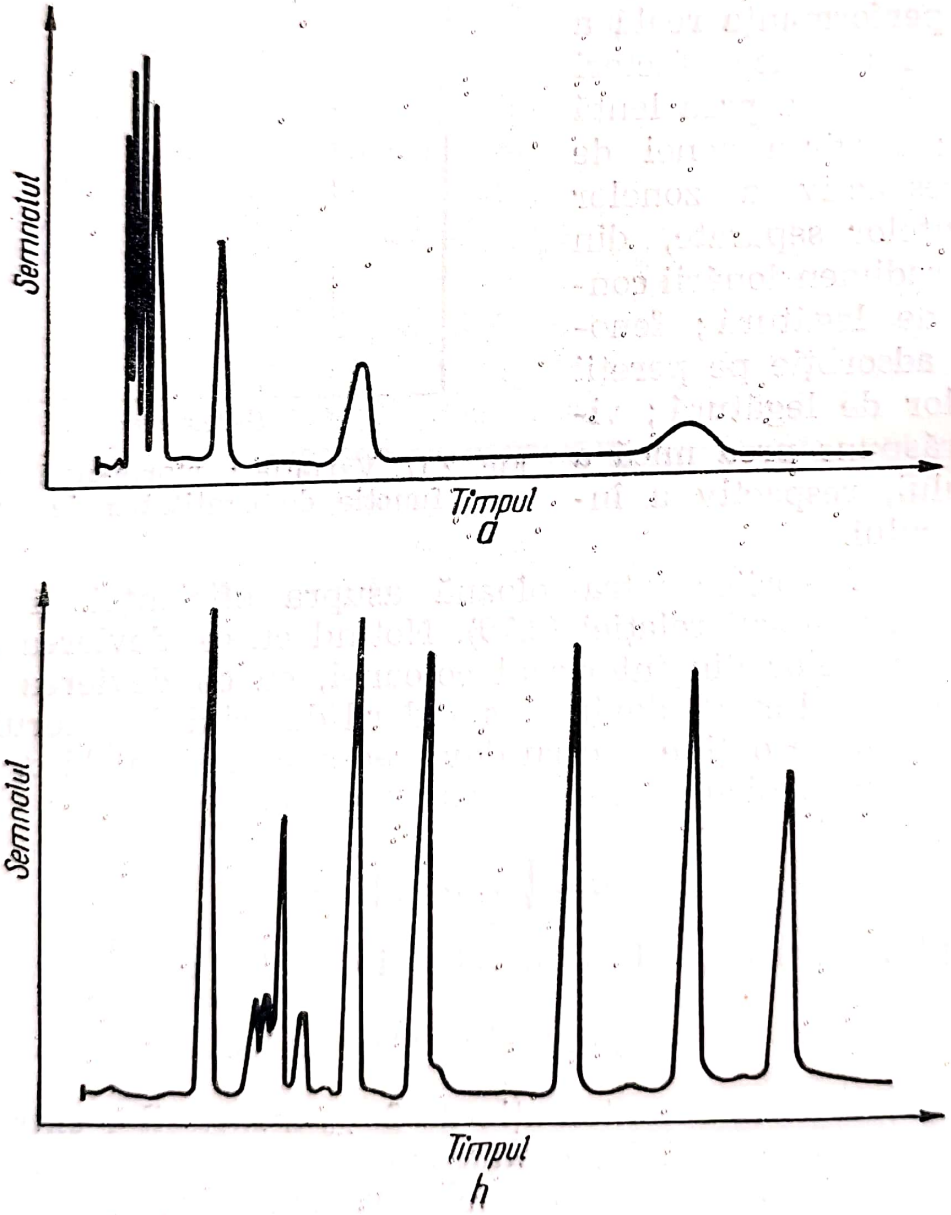


Fig. 2.18. Cromatograma unui amestec :
a — în condiții izoterme; *b* — cu programare de temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

chiar să nu fie separate și rămîn în coloană. Aceste inconveniente se pot înlătura prin metoda programării temperaturii coloanei în cursul unei analize.

În termocromatografie, realizată cu diverse tehnici de lucru [44, 251, 265], se stabilește un gradient de temperatură constant pe lungimea coloanei, astfel încît temperatura cea mai înaltă este la intrarea în coloană, iar cea mai joasă — la ieșire. După introducerea probei în curentul de eluent, componentele se distribuie în coloană, pe direcția gradientului de temperatură, în funcție de volatilitatea lor (cele mai puțin volatile — la intrare, cele mai volatile — la ieșire). Dacă se deplasează cuptorul care crează gradientul de temperatură, spre capătul de ieșire al coloanei, componentele se deplasează concomitent spre ieșire.

O a doua metodă, care este cea mai răspîndită în prezent, este cromatografia cu programare de temperatură : temperatura constantă pe lungimea coloanei variază în timp după o funcție liniară sau neliniară [82, 103, 244].

Teoria cromatografiei cu programare de temperatură prezintă dificultăți din cauza modului complex în care variază cu temperatura diferiții parametri ai separării. Se va arăta numai modul de abordare a problemei pentru cazul cromatografiei gazoase cu programare de temperatură. Funcția de timp a temperaturii coloanei, în cursul unei analize, se scrie sub forma :

$$T = T_0 + \frac{dT}{dt} t \tag{2.163}$$

unde T_0 este temperatura inițială, iar dT/dt este creșterea temperaturii în unitatea de timp, (constantă — în cazul programării liniare, sau variabilă, în cazul programării neliniare). O primă consecință a variației în timp a temperaturii coloanei este variația vitezei eluentului și a componentelor, prin urmare și a parametrilor de reținere. Pe de altă parte, viteza liniară a eluentului este proporțională cu gradientul de presiune de-a lungul coloanei :

$$\frac{dp}{dx} = -\text{const. } u. \tag{2.164}$$

Folosind, în loc de viteză liniară, fluxul de masă prin secțiunea liberă a coloanei în unitatea de timp : $m = \rho u$, unde ρ este densitatea gazului, și ținînd cont de legea gazelor ideale

$$p = \frac{\rho RT}{M} \tag{2.165}$$

Scanned with OKEN Scanner

rezultă :

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{JmT}{pL} \tag{2.166}$$

unde J este un parametru dependent de temperatură, definit prin J=const. RL/M, M este masa moleculară a eluentului. Prin integrare, cu condiţiile la limită : $p=p_0$ la $x=L$, şi $p=p_i$ la $x=0$, se obţine :

$$p=p_0[1+(2JmT/p_0^2)(1-x/L)]^{1/2} \tag{2.167}$$

şi

$$J=(p_i^2-p_0^2)/2mT. \tag{2.168}$$

Această relaţie permite determinarea dependenţei parametrului J de temperatură, pe baza măsurării experimentale a cîtorva valori p_i la diferite valori m şi T. Fluxul de masă m se obţine din relaţia : $m=\rho u=\rho L/(t_M j)$. Substituind (2.167) în (2.165) şi ţinînd seama că $u=m/\rho$, rezultă :

$$u=mRT/\{p_0M[1+(2JmT/p_0^2)(1-x/L)]^{1/2}\}. \tag{2.169}$$

Timpul de apariţie al eluentului, t_M, se calculează prin integrarea numerică a relaţiei :

$$t_M=\int_0^L dx/u. \tag{2.170}$$

Pentru a calcula timpul de apariţie al unui component i trebuie să se ţină seama şi de dependenţa de temperatură a parametrilor de reţinere. Avînd viteza componentului i dată de :

$$u_i=R_Fu=\frac{u}{1+k}=\frac{u}{1+a\exp(b/T)} \tag{2.171}$$

unde a şi b sînt constante, timpul de reţinere al componentului i se obţine prin integrare :

$$t_R=\int_0^L dx/u_i. \tag{2.172}$$

Integrarea analitică este extrem de dificilă şi problema se rezolvă prin integrare numerică. În cazul cromatografiei cu programare neliniară de temperatură, abordarea teoretică este similară. În anumite cazuri

Scanned with OKEN Scanner

de neliniaritate, de exemplu pentru un gradient de temperatură de forma [244] :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\text{const.}}{T_0} T^2 \tag{2.173}$$

rezolvarea problemei devine chiar mai simplă decît la programarea liniară, integrala (2.172) putîndu-se calcula analitic, prin substituția $y = 1/T$ în ecuația (2.173), cu care :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{d(1/T)}{dt} = -\frac{\text{const.}}{T_0} \tag{2.174}$$

de unde

$$y = y_0 - \frac{\text{const.}}{T_0} t. \tag{2.175}$$

Prin urmare, în acest caz inversul temperaturii descreşte liniar în timp, de unde şi denumirea de programare liniară inversă sau liniară reciprocă. Integrarea ecuaţiei (2.172) duce deci la expresia timpului de reţinere :

$$t_R = \frac{R}{(\text{const.}/T_0)\,\Delta H} \ln \left\{ 1 + \frac{a}{V_M} \exp.\left(\frac{\Delta H}{R}\,\frac{1}{T_0}\right)\left[\exp.\left(\frac{\Delta H}{R} V_m \frac{\text{const.}}{T_0 F}\right) - 1\right]\right\} \tag{2.176}$$

unde a este o constantă, iar ΔH este variaţia entalpiei de repartiţie a componentului în faza staţionară [44].

Ca regulă practică se poate considera că, la o creştere a temperaturii cu 30 °C are loc o dublare a vitezei de migrare u_l [187].

Numărul de talere teoretice ale coloanei, în condiţiile programării temperaturii, raportat la componentul i, se determină direct din cromatogramă, după formula :

$$N_{Tl} = 16\left[\frac{t_{Rl}}{Y_l}\right]^2 \tag{2.177}$$

unde t_{Rl} este timpul de reţinere al componentului i la temperatura coloanei T_l, în momentul ieşirii din coloană. S-a constatat experimental că acelaşi număr de talere teoretice se obţine şi în condiţii de lucru izoterme, dacă temperatura coloanei este stabilită la valoarea :

$$T' = T_l - 40\ ^\circ\text{C} \tag{2.178}$$

care se numeşte temperatură semnificativă [72].

În practică, programarea temperaturii se va stabili conform relaţiei (2.178), pentru a obţine aceeaşi separare a două componente apropiate

Scanned with OKEN Scanner

ca și în cazul cromatografiei izoterme la temperatura T'. Invers, se pot alege condițiile pentru o separare izotermă pe baza unei cromatograme obținute cu programarea temperaturii.

În condițiile de programare liniară a temperaturii, indicele de reținere I se calculează cu formula :

$$I(T_i)\approx 100\left(z+\frac{V_{Ni}-V_{Nz}}{V_{N,z+1}-V_{Nz}}\right)=100\left(z+\frac{t'_{Ri}-t'_{Rz}}{t'_{R,z+1}-t'_{Rz}}\right)=100\left(z+\frac{T_i-T_z}{T_{z+1}-T_z}\right) \tag{2.179}$$

$$T_z \leqslant T_i \leqslant T_{z+1}$$

în care se utilizează direct valorile parametrilor de reținere, V_N respectiv t_R, în locul logaritmilor lor, sau temperaturile T_z, T_i și T_{z+1} în momentul ieșirii componentelor z, i respectiv $z+1$ din coloană [55]. S-a constatat că, indicii de reținere determinați cu relația (2.179) sînt egali cu indicii de reținere obținuți în cromatografia izotermă (§ 2.1) la o temperatură $T=T_i-20$ °C [92], sau că $I(T_i)\approx I(T)$, dacă $T=0{,}92\,T_i$ (°K).

Relația (2.179) sugerează utilizarea, în cazul cromatografiei cu programare de temperatură, a raportului temperaturii de eluție a componentului i, la temperatura de eluție a unei substanțe standard s, pentru a caracteriza componentul :

$$T_{is}=T_i/T_s \tag{2.180}$$

Acest raport, numit temperatură relativă de eluție, este, ca și r_{is}, caracteristic pentru componentul i și nu depinde, în limite nu prea largi, de temperatura inițială T_0 și de mărimea gradientului dT/dt [228].

Rezoluția a două componente i și j separate în condiții de programare a temperaturii se determină cu relația :

$$R=\frac{2F}{\Delta T/\Delta t}\,\frac{(T_j-T_i)}{V_{Ri}+V_{Rj}}\,\frac{(\sqrt{N_T})_{mediu}}{4} \tag{2.181}$$

unde $(\sqrt{N_T})_{mediu}$ este media geometrică a valorilor N_{T_i} și N_{T_j} calculate cu (2.177), F este debitul eluentului în ml/min, iar $\Delta T/\Delta t$ este creșterea temperaturii în timpul programării, în grd/min [67].

2.4.2. **Programarea debitului de eluent**

Programarea temperaturii de-a lungul coloanei sau în timp aduce după sine și variația debitului de eluent. Pentru a păstra debitul de eluent la o valoare constantă, în condiții de temperatură variabilă,

Scanned with OKEN Scanner

este necesar să se lucreze neizobar, variindu-se presiunea la intrarea în coloană.

Pentru a reduce timpul de analiză în cazul amestecurilor de substanțe cu puncte de fierbere sau cu parametri de reținere foarte diferiți și pentru a mări sensibilitatea analizei componentelor care apar mai tîrziu, se poate proceda și într-alt mod : în condiții izoterme, se programează debitul de eluent pe baza unei variații continue a presiunii de intrare în coloană [98, 184, 267]. Observînd că viteza medie liniară a componentului i este : $\bar{u}_i = \bar{u} R_F = \bar{u}/(1+k)$ și ținînd cont de relația (2.184), rezultă că timpul de apariție al componentului i variază invers proporțional cu căderea de presiune, Δp :

$$t_{Ri} = \frac{L}{\bar{u}_i} = \frac{L}{\bar{u}}(1+k) = \frac{\eta \delta L^2}{k_0 \Delta p}(1+k). \qquad (2.182)$$

În comparație cu metodele cu programare de temperatură, cromatografia cu programare de debit are avantajul operării la temperaturi joase, unde reținerile relative sînt mai mari și separarea mai bună, fără ca timpul de analiză să crească. Pe de altă parte, din discuția problemei optimizării și a factorilor care influențează valoarea rezoluției, a rezultat că o creștere a valorii vitezei liniare, $\bar{u}$, nu duce la o scădere sensibilă a rezoluției, dacă minimul hiperbolei $\bar{H} = f(\bar{u})$ nu este prea ascuțit (v. §. 2.3), ceea ce pledează, de asemena, pentru metoda programării debitului de eluent. La aceasta se mai adaugă avantajul de a putea utiliza faze staționare lichide mai volatile și de a analiza amestecuri de componente termic instabile, fără ca sensibilitatea detecției să sufere din cauza instabilității liniei de zero.

Avantajele programării temperaturii și a debitului pot fi exploatate concomitent, prin realizarea unei tehnici de lucru cu programare simultană a temperaturii și debitului de eluent.

2.5. FAZA MOBILĂ

Avantajele cromatografiei în fază gazoasă, față de celelalte metode cromatografice, se datoresc transferului de masă foarte rapid în fază gazoasă. Ca eluenți se utilizează, de obicei, H_2, N_2, Ar, He, CO_2. Alegerea eluentului într-un caz particular dat, se face în funcție de sensibilitatea detectorului, de eficacitatea separării și de interacțiunea eluentului cu componentele probei și cu faza staționară.

Influența eluentului asupra eficacității separării se manifestă, în primul rînd, prin intermediul termenului de difuziune longitudinală B și de difuziune transversală C_G din ecuația cinetică a înălțimii

Scanned with OKEN Scanner

talerului (v. 2.2). Termenul B crește direct proporțional cu coeficientul de difuziune, D_G, în faza mobilă ; o difuzivitate ridicată avînd un efect negativ (mărește valoarea $\overline{H}$) la viteze mici ale eluentului. Din contră, termenul C_G depinde invers proporțional de coeficientul de difuziune D_G — din acest punct de vedere fiind avantajoasă utilizarea unor eluenți cu difuzivitate mare, la viteze, u, mari ale eluentului.

Pentru calcularea coeficientului de difuziune au fost deduse o serie de formule de către diferiți autori [68]. Discuția detaliată a acestora depășește, însă, cadrul acestei cărți.

În al doilea rînd, influența eluentului asupra eficacității separării se manifestă prin intermediul viscozității acestuia. Valoarea coeficientului de viscozitate, η, al gazului determină gradientul de viteză între centrul și pereții canalului de curgere. Gradientul de presiune necesar pentru a învinge forțele de fricțiune între straturi cu viteze diferite este proporțional cu mărimea acestor forțe ; din acest punct de vedere, însă, rezultă limitarea lungimii coloanei și deci a eficacității separării.

Curgerea unui fluid printr-un mediu poros în regim laminar (criteriul Reynolds $Re<30$), care reprezintă în general cazul cromatografiei în faza gazoasă, este descrisă de legea lui Darcy cunoscută din hidrodinamică. Conform acestei legi, fluxul de fluid, ψ, pe unitatea de secțiune perpendiculară pe direcția curgerii este proporțional cu căderea de presiune pe unitatea de lungime :

$$\varphi = -\varkappa \frac{dp}{dx} \tag{2.183}$$

unde $\varkappa$ este o constantă de proporționalitate care reprezintă permeabilitatea mediului poros respectiv, în condițiile hidrodinamice date. În cazul cromatografiei, în locul fluxului de fluid se utilizează, de obicei, viteza liniară, u, a eluentului. Corespunzător, pentru viteza medie, $\overline{u}$, a eluentului în coloană cu umplutură, legea lui Darcy se scrie :

$$\overline{u} = u_0 j = \frac{\varkappa_0}{\eta\delta} \frac{\Delta p}{L} \tag{2.184}$$

unde $\varkappa_0$ este permeabilitatea specifică a umpluturii, $\Delta p = p_i - p_0$ este căderea de presiune între capetele coloanei, iar δ este porozitatea umpluturii. Rezultă că, la o viteză medie de curgere constantă, pentru eluenți diferiți (η diferit), căderea de presiune la capetele coloanei crește proporțional cu viscozitatea eluentului respectiv. Deci, eficacitatea coloanei depinde și de viscozitatea eluentului, prin intermediul căderii de presiune Δp care limitează, practic, lungimea coloanei.

Scanned with OKEN Scanner

Prin definiție, porozitatea umpluturii, δ, este fracțiunea de spațiu liber din volumul total al coloanei și se compune din porozitatea inter-particule δ_0, care reprezintă spațiul liber prin care circulă eluentul, și porozitatea intra-particule, care reprezintă spațiul liber al microporilor granulelor în care eluentul se consideră în repaus. Raportul δ_0/δ este deci fracțiunea de spațiu liber inter-particule, din spațiul total gazos liber al umpluturii. În general, δ_0 ia valori între 0,3 și 0,5 ; se consideră că pentru o coloană bine umplută $\delta_0 = 0{,}4$. Pentru majoritatea substanțelor poroase utilizate ca umpluturi se poate considera $\delta_0/\delta \approx 0{,}5$, astfel că $\delta = 0{,}8$. Pentru coloane capilare $\delta = 1$.

Ecuația Kozeny-Carman dă permeabilitatea specifică sub forma [29] :

$$k_0 = \frac{d_p^2 \delta_0^3}{300\,(1-\delta_0)^2} \tag{2.185}$$

care pune în evidență dependența permeabilității, și deci și a vitezei medii a eluentului, $\bar{u}$, de granulația umpluturii.

Eficacitatea separării depinde, de asemenea, de regimul de curgere a eluentului. Gradul de turbulență a curgerii este exprimat prin criteriul Reynolds care în medii poroase este dat de relația :

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho u d_p}{\eta} \tag{2.186}$$

unde ρ este densitatea gazului. Trecerea de la curgere laminară la curgere turbulentă (Re crescînd de la 1 la 100) se face treptat și nu simultan în toate canalele umpluturii : caracterul de curgere turbulentă va apare mai întîi în canalele cu diametrul cel mai mare, în care viteza eluentului este maximă [69]. În condiții de curgere turbulentă, rezistența la curgere crește cu viteza mai rapid decît direct proporțional. Corespunzător, legea lui Darcy pentru curgere turbulentă se scrie :

$$-\frac{dp}{dx} = au + bu^2. \tag{2.187}$$

Astfel, la viteze foarte mari ale eluentului, apare un efect de egalizare a vitezelor gazului prin diferitele canale și regiuni ale unui canal al umpluturii ; rezultatul este o micșorare a termenului $\overline{H}_{CG}$ și deci o contribuție mai mică a difuziunii transversale la înălțimea talerului teoretic. Practic, aceasta deschide perspective pentru cromatografia la debite foarte mari de eluent — evident, cu condiția unei micșorări corespunzătoare a termenului de difuziune în faza staționară.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se utilizează ca eluent heliu sau neon, la 50 °C, pentru un suport neporos cu $d_p \approx 0{,}02$ cm, criteriile Re aproximativ de $0{,}015\,u$ respectiv $0{,}12\,u$; pentru umplutură poroasă, $\mathrm{Re} = 0{,}03\,u$, respectiv $0{,}25\,u$. Cu azot ca eluent și umplutură poroasă, turbulența apare la viteze u de circa 4 cm/s și crește pînă la $u \approx 400$ cm/s. În general, însă, la vitezele liniare $u \approx 10$ cm/s utilizate, de obicei, în cromatografie, turbulența este neglijabilă. În coloane capilare fără umplutură, turbulența în curgerea eluentului apare abia la $\mathrm{Re} \approx 2\,000$, ceea ce corespunde la $u > 10^4$ cm/s.

În cazul coloanelor capilare, viteza medie liniară a eluentului este, de asemenea, proporțională cu căderea de presiune Δp. Însă legea Hagen-Poisseuille care dă relația :

$$\bar{u} = \text{const.} \frac{(p_i - p_0)\, d_0^2}{L\eta} \tag{2.188}$$

nu este valabilă pentru coloane capilare lungi ; aplicînd o corecție corespunzătoare [134], se obține în acest caz :

$$\bar{u} = \text{const.} \frac{(p_i^2 - p_0^2)\, d_0^2}{p_0 L\eta} \tag{2.189}$$

Natura chimică a eluentului poate juca un rol însemnat în cromatografia gaz-solid. De exemplu, procesul de adsorbție a eluentului pe fază staționară, cu blocarea unor centri activi ai acesteia, influențează sensibil timpii de reținere ai componentelor de separat [37]. Impuritățile din eluent pot perturba serios acest proces, dacă prin adsorbția lor pe suprafața fazei staționare se formează straturi subțiri cu alte proprietăți adsorbante în raport cu componentele probei [40] a căror comportare este astfel total modificată. La alegerea eluentului trebuie să se țină seama și de posibilitatea reacției acestuia cu unele din componentele probei, mai ales dacă faza staționară este un adsorbant cu proprietăți catalitice și dacă se lucrează la temperaturi înalte. Din acest punct de vedere, impuritățile reactive din eluent (de exemplu oxigenul), sînt supărătoare. Influența eluentului asupra sensibilității metodei de detecție este discutată în Cap. 3. Anexa V cuprinde proprietățile principale ale gazelor utilizate ca eluent.

2.6. SUPORTUL FAZEI STAȚIONARE

Suportul solid are rolul de a reține faza staționară lichidă într-un mod cît mai eficace, permițînd formarea unei interfețe mari eluent — fază staționară, dar fără să interacționeze cu componentele probei. Pentru aceasta sînt adecvate materiale care îndeplinesc următoarele

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se utilizează ca eluent heliu sau neon, la 50 °C, pentru un suport neporos cu $d_p \approx 0{,}02$ cm, criteriile Re aproximativ de $0{,}015\,u$ respectiv $0{,}12\,u$; pentru umplutură poroasă, $\mathrm{Re} = 0{,}03\,u$, respectiv $0{,}25\,u$. Cu azot ca eluent și umplutură poroasă, turbulența apare la viteze u de circa 4 cm/s și crește pînă la $u \approx 400$ cm/s. În general, însă, la vitezele liniare $u \approx 10$ cm/s utilizate, de obicei, în cromatografie, turbulența este neglijabilă. În coloane capilare fără umplutură, turbulența în curgerea eluentului apare abia la $\mathrm{Re} \approx 2\,000$, ceea ce corespunde la $u > 10^4$ cm/s.

În cazul coloanelor capilare, viteza medie liniară a eluentului este, de asemenea, proporțională cu căderea de presiune Δp. Însă legea Hagen-Poisseuille care dă relația :

$$\bar{u} = \text{const.} \frac{(p_i - p_0)\, d_0^2}{L\eta} \tag{2.188}$$

nu este valabilă pentru coloane capilare lungi ; aplicînd o corecție corespunzătoare [134], se obține în acest caz :

$$\bar{u} = \text{const.} \frac{(p_i^2 - p_0^2)\, d_0^2}{p_0 L\eta} \tag{2.189}$$

Natura chimică a eluentului poate juca un rol însemnat în cromatografia gaz-solid. De exemplu, procesul de adsorbție a eluentului pe fază staționară, cu blocarea unor centri activi ai acesteia, influențează sensibil timpii de reținere ai componentelor de separat [37]. Impuritățile din eluent pot perturba serios acest proces, dacă prin adsorbția lor pe suprafața fazei staționare se formează straturi subțiri cu alte proprietăți adsorbante în raport cu componentele probei [40] a căror comportare este astfel total modificată. La alegerea eluentului trebuie să se țină seama și de posibilitatea reacției acestuia cu unele din componentele probei, mai ales dacă faza staționară este un adsorbant cu proprietăți catalitice și dacă se lucrează la temperaturi înalte. Din acest punct de vedere, impuritățile reactive din eluent (de exemplu oxigenul), sînt supărătoare. Influența eluentului asupra sensibilității metodei de detecție este discutată în Cap. 3. Anexa V cuprinde proprietățile principale ale gazelor utilizate ca eluent.

2.6. SUPORTUL FAZEI STAȚIONARE

Suportul solid are rolul de a reține faza staționară lichidă într-un mod cît mai eficace, permițînd formarea unei interfețe mari eluent — fază staționară, dar fără să interacționeze cu componentele probei. Pentru aceasta sînt adecvate materiale care îndeplinesc următoarele

Scanned with OKEN Scanner

condiții : inerție chimică, suprafață mare pe unitatea de volum, rezistență mecanică și stabilitate termică bună, rezistență cît mai mică la curgerea eluentului. Se cunoaște un număr apreciabil de astfel de suporturi care îndeplinesc destul de bine condițiile amintite.

Influența suportului asupra eficacității coloanei se manifestă în următoarele moduri :

1. Prin intermediul termenului A de difuziune structurală (v. p. 48) ; pentru a obține valori cît mai mici ale acestui termen, umplutura coloanei trebuie să fie cît mai uniformă în ce privește dispunerea în coloană, dimensiunea și forma geometrică a particulelor (factorul λ cît mai mic). Micșorarea valorii termenului A prin reducerea diametrului particulelor umpluturii este limitată de creșterea puternică a căderii de presiune datorită micșorării granulației și, în același timp, de dificultățile mai mari în ce privește realizarea unei așezări omogene în coloană a particulelor foarte mici.

2. Influența porozității umpluturii asupra vitezei eluentului rezultă din ecuația lui Kozeny-Carman (2.185).

3. Suportul fazei staționare influențează eficacitatea coloanei prin intermediul termenului C_L , care evaluează rezistența la transferul de masă în faza staționară. După cum s-a arătat, este deosebit de important pentru eficacitatea separării ca grosimea fazei lichide d_L să fie cît mai uniformă. Această cerință este îndeplinită numai de suporturi cu diametru constant al porilor.

4. Suportul fazei staționare poate, de asemenea, să contribuie la valoarea termenului $\overline{H_{CS}}$ dat de relațiile (2.85 sau 2.87) care reprezintă contribuția proceselor de adsorbție-desorbție la înălțimea talerului teoretic. Dacă moleculele unui component al probei se adsorb pe suprafața suportului, aceasta produce o lărgire a picului componentului respectiv („tailing"), deci o creștere a înălțimii talerului teoretic și astfel o micșorare a eficacității coloanei.

5. Suportul poate exercita o influență negativă asupra separării producînd cracarea unor componente din amestec la temperatura coloanei. Din acest punct de vedere, randamentul de descompunere a unei substanțe standard pe suport, în condiții identice de lucru [255] poate constitui un criteriu de clasificare a suporturilor. Se definește acest randament prin :

$$y = 100 \frac{A_p}{A_p + A} [\%] \qquad (2.190)$$

unde A_p este aria picurilor produșilor de piroliză, iar A este aria picului substanței standard rămasă nedescompusă. Injectînd ciclohe-

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.3

Randamentul de piroliză al ciclohexanului, în % [255]

Suportul	400 °C	450 °C	500 °C
Pulbere de aur	0	0	0
	0	0,83	1,80
Vată de cuarț		0,78	2,01
	0	—	4,86
Vată de sticlă			5,14
	0	2,04	6,16
Gas Chrom P 30—60 mesh		2,09	5,65
	0,53	5,38	11,2
Chromosorb W 60—80 mesh	0,52	5,36	10,7
	1,78	6,77	56,4
Chromosorb P 60—80 mesh	1,59	7,36	56,5
	1,84	11,5	41,4
Chromosorb G 30—40 mesh	1,92	12,0	40,8
	2,00	16,5	70,3
Chromosorb A 30—40 mesh	2,03	16,8	70,8
	6,44	27,2	100
Silicagel 60—80 mesh	6,10	27,8	100
	8,57	33,9	48,6
	8,36	35,3	49,2
	13,7	34,1	93,8
Sterchamol 0,1—0,2 mm	14,4	36,0	94,1

xan într-un tub mic umplut cu suportul de studiat, și analizînd produșii de descompunere, s-au obținut rezultatele indicate în tabelul 2.3.

Pentru a micșora efectele negative pe care le poate avea suportul asupra eficacității separării în coloană, acesta este supus la o serie de tratamente mecanice și chimice premergătoare aplicării fazei staționare. Se începe cu alegerea granulației dorite prin sortare sau sedimentare. Se utilizează granulații între 0,05 și 1 mm (de obicei 0,15—0,3 mm), în funcție de diametrul interior al coloanei. Anexa VI dă corelarea unităților în care se exprimă, de obicei, dimensiunile particulelor (granulația).

Suprafața specifică a suportului poate varia în limite largi. Valoare minimă este de aproximativ 1 m^2/g [43]. Utilizarea unor suporturi cu suprafață specifică mare este dezavantajoasă, din cauza efectului pronunțat de adsorbție a componentelor : apar picuri asimetrice datorită caracterului neliniar al izotermelor de adsorbție. În ce privește porozitatea suportului, s-a arătat mai înainte importanța uniformității acesteia. Cele mai avantajoase sînt umpluturile cu diametrul porilor în jur de $0,5 \cdot 10^{-4}$—$1,5 \cdot 10^{-3}$ mm. La diametre mai

Scanned with OKEN Scanner

mari sau prea mici (mai mici de $1 \cdot 10^{-5}$ mm) ale porilor, eficacitatea separării este afectată de înecarea porilor cu fază lichidă [224].

Influența negativă a adsorbției componentelor pe suport se face simțită mai ales la concentrații mici ale componentelor, respectiv la suprafețe mari ale suportului sau la un grad scăzut de acoperire a acestuia cu fază staționară lichidă. La concentrații mari ale componentelor în probă, centrii activi de adsorbție ai suportului sînt saturați de către o fracțiune mică din component și procesul elementar are loc, în esență, prin dizolvarea în faza lichidă. Micșorînd concentrația componentului, crește contribuția adsorbției și se produce o lărgire asimetrică a picurilor din cauza caracterului neliniar al izotermei de adsorbție. Efectul adsorbtivității suportului se face cel mai mult simțit la separarea substanțelor polare pe faze staționare nepolare, deoarece moleculele mai polare ale componentelor pot dislocui moleculele mai puțin polare ale fazei staționare de pe suport, chiar dacă masa lor moleculară este mult mai mică decît a acestora din urmă.

Pentru micșorarea efectului adsorbant al suportului și îmbunătățirea calităților lui, se folosesc diverse metode :

— spălarea cu acizi minerali (acid clorhidric sau apă regală). În acest fel se îndepărtează o mare parte a impurităților (Al, Fe, Ca, Mg) micșorîndu-se astfel activitatea adsorbantă (la suporturi de kiselgur) ;

— spălarea sau chiar impregnarea cu hidroxizi alcalini. Pe această cale se distruge o mare parte din centrii catalitic activi (la suport de kiselgur și la separări ale combinațiilor bazice, amine, piridine etc. [236]) ;

— tratarea cu clorsilani sau silani. Metoda este deosebit de eficace pentru a neutraliza efectul perturbator al grupelor libere Si—OH de pe suprafața suportului, de exemplu prin reacția :

$$\geq Si—OH + (CH_3)_3 SiCl \rightarrow HCl + \geq Si—O—Si(CH_3)_3$$

Un asemenea tratament este foarte important la separarea unor substanțe puternic polare, pe cantități mici de fază staționară slab polară (v. Cap. 3).

În afară de metodele de tratament chimic al suportului pentru îmbunătățirea calităților lui superficiale se utilizează și alte metode, printre care :

— saturarea suprafeței cu probă de analizat, cu CO_2 sau H_2O ;

— aplicarea superficială a unui strat de substanță foarte polară, de rășină sintetică, de metal nobil sau de altă substanță adecvată.

Nici una din aceste metode, însă, nu atinge performanțele care se obțin prin silanizare, care conferă suportului și o mare rezistență

Scanned with OKEN Scanner

chimică la variații de temperatură pînă la 350 °C. Cea mai eficace este tratarea suportului cu dimetil-diclorsilan, după ce a fost spălat cu acid.

Anexa VII trece în revistă principalele tipuri de suporturi utilizate în prezent și proprietățile lor. Majoritatea suporturilor se prepară pe bază de kiselgur (diatomee), și se găsesc în comerț, ca atare sau în amestec cu un liant, sub diverse denumiri (chromosorb, celite, sterchamol etc.). Se utilizează, de asemenea, o serie de suporturi organici, în special politetrafluoretilena (teflon) și poliolefinele care nu prezintă proprietăți adsorbante. Însă nici chiar acestea nu dau rezultate satisfăcătoare la analiza unor substanțe foarte polare, cum sînt apa sau acizii. Recent, s-au utilizat în astfel de analize polimeri poroși ai unor hidrocarburi aromatice [114, 115]. Se mai folosesc multe alte materiale, ca săruri anorganice, detergenți, spirale din oțel inoxidabil etc. Un excelent suport pentru substanțe puternic polare este acidul tereftalic [189].

O atenție deosebită trebuie acordată utilizării bilelor de sticlă ca suport, datorită geometriei lor foarte regulate, stabilității lor mecanice și termice ridicate, precum și inerției lor chimice [176]. Rezultate foarte bune au fost obținute cu un suport din silicat de sodiu (85,4% Sic_2, 14,6% Na_2O), tratat cu un amestec de acid fluorhidric și sulfuric și apoi silanizat [65].

În cazul coloanelor capilare rolul suportului îl joacă pereții capilarelor, care în funcție de natura lor chimică se pot trata ca și umpluturile. O practică întrebuințată frecvent, în prezent, este depunerea unui strat subțire de suport solid pe pereții capilarelor, care ulterior sînt impregnați cu faza lichidă ; aceasta pentru a asigura o suprafață mare și o bună adeziune a fazei staționare lichide (v. Cap. 4).

2.7. FAZA STAȚIONARĂ LICHIDĂ

Succesul separării unui amestec, într-un caz particular dat, depinde în esență de doi factori : de alegerea adecvată a fazei staționare și de eficacitatea coloanei. Se va discuta în acest paragraf problema alegerii fazei staționare lichide.

În general, separarea a două componente i și j va fi cu atît mai ușor de realizat, cu cît valoarea reținerii relative, r_{ij}, diferă mai mult de unitate. Pentru alegerea unei faze lichide adecvate, se poate pleca de la relația (2.56). Diferența presiunilor de saturație p_i^0 și p_j^0, depinde numai de natura componentelor și de temperatura coloanei T_c. Pentru substanțe cu presiuni de saturație foarte apropiate sau identice, eficacitatea separării poate fi influențată prin intermediul coefi-

Scanned with OKEN Scanner

cienților de activitate, γ^0, care reprezintă interacțiunile între moleculele componentului dizolvat în fază staționară lichidă, și moleculele fazei staționare. Se disting următoarele tipuri principale de forțe de interacțiune :

— forțe de orientare sau forțe Keesom, care se manifestă la interacțiuni între două molecule cu dipoli permanenți ;

— forțe de inducție sau forțe Debye, care se manifestă la interacțiunea dintre un dipol permanent, fie al componentului, fie al dizolvantului, și un dipol indus în celălalt ;

— forțe de dispersie sau forțe London, care se datoresc cîmpului electric al dipolilor cu viață foarte scurtă, produși de mișcarea sistemului nucleu-electroni al unei molecule. Asemenea dipoli exercită o influență polarizantă asupra moleculelor învecinate. Forțele de dispersie constituie principalul tip de interacțiune între moleculele nepolare.

Calcularea coeficienților de activitate necesită pe de o parte determinarea precisă a valorii forțelor de interacțiune moleculară și pe de altă parte, existența unei teorii riguroase a lichidelor care să coreleze proprietățile fizice, macroscopice, cu forțele de interacțiune. Problema forțelor de interacțiune moleculară este o problemă a mecanicii cuantice moleculare, iar teoria lichidelor este o problemă a mecanicii statistice [225]. O tratare detaliată a acestor probleme ar depăși cadrul cărții, cu atît mai mult cu cît, pînă în prezent, nu s-a ajuns la concluzii definitive.

Din aceste motive, alegerea unei faze staționare lichide, adecvată unei probleme concrete de separare se face, în general, pe baza unor reguli semiempirice, care se vor expune în continuare :

Dacă între moleculele componentului și cele ale fazei staționare există o afinitate pronunțată (datorită structurii sau polarității asemănătoare), se constată abateri negative de la legea lui Raoult — adică presiunea de vapori a componentului va fi mai mică decît cea prezisă de această lege ($\gamma^0 < 1$). În acest caz, componentul va fi bine reținut de către faza staționară, care este selectivă. De exemplu, hidrocarburile se vor separa în condiții bune pe coloane cu umpluturi impregnate cu hidrocarburi superioare.

La soluții ale unor substanțe cu polaritate foarte diferită de cea a dizolvantului, se constată abateri pozitive de la legea lui Raoult ($\gamma^0 > 1$). În acest caz, componentul nu este reținut pe faza staționară respectivă. De exemplu, la separarea unui amestec alcool-hidrocarbură, pe parafină, alcoolul iese primul din coloană urmat de hidrocarbură. De observat că forțele puternice de atracție între moleculele dipolare ale componentului sînt slăbite prin diluarea acestuia într-un dizolvant nepolar.

Scanned with OKEN Scanner

2.7.1. Polaritatea

În vederea stabilirii unui criteriu practic de alegere a fazei staționare este utilă clasificarea fazelor staționare lichide după polaritatea lor. Într-o accepțiune mai restrînsă a noțiunii, se definește prin polaritate interacțiunea dipolilor permanenți ai substanței. O a doua definiție, mai cuprinzătoare, include în noțiunea de polaritate toate tipurile de interacțiuni moleculare ale unui sistem. Conform primei definiții, *p*-diclor-benzenul cu molecule ce au un centru de simetrie, este o combinație nepolară ; în timp ce, conform definiției mai generale, chiar și parafinele sînt polare, deoarece în suma interacțiunilor moleculare intră și forțele de dispersie.

În continuare se va considera prin definiție că toate hidrocarburile saturate $C_n H_{2n+2}$ sînt substanțe nepolare [151]. Diferența dintre indicele de reținere I^x al unui component i într-o fază staționară oarecare x, și indicele ei de reținere I^s într-o parafină luată ca substanță standard :

$$\Delta I^x = I^x - I^s \tag{2.191}$$

va fi deci o măsură a polarității fazei staționare x, care însumează toate interacțiunile moleculare, minus forțele de dispersie proprii interacțiunilor moleculare în faza nepolară. Ca substanță standard se poate alege, de exemplu, scalanul — foarte frecvent utilizat în cromatografia gazoasă.

Orice component care are un timp de reținere mai mare pe o fază staționară polară decît pe una nepolară, este considerată polară din punct de vedere cromatografic. Astfel, ciclohexanul este considerat polar — deși interacțiunile moleculare în acest caz sînt mai degrabă forțe de dispersie, decît interacțiuni polare — pentru că, la separarea lui pe faze staționare polare, apare mai tîrziu în cromatogramă decît în cazul coloanelor cu parafină (nepolară).

Dacă se reprezintă valorile ΔI ale unor derivați funcționali de hidrocarburi, pentru o fază lichidă dată, pe o diagramă de tipul celei din fig. 2.19, se obține așa numita „dispersia reținerii" în lichidul respectiv. Un amestec de derivați ai unei parafine normale, care au același indice de reținere pe o fază staționară nepolară, vor avea indicii de reținere, pe o fază lichidă polară, conform „dispersiei reținerii".

Ca faze staționare tipic polare pot fi considerați derivații halogenați ai parafinelor : monoclor- și monobrom-parafinele. Diferența ΔI^x pentru un component monofuncțional tipic polar, pe o asemenea fază staționară polară, evaluează suma interacțiunilor dipol-dipol

Scanned with OKEN Scanner

pure între moleculele componentului și cele ale fazei staționare. Acest tip de interacțiuni reprezintă variația potențialului chimic standard, $\Delta\mu_p^0$ la dizolvarea componentului în faza staționară ; prin

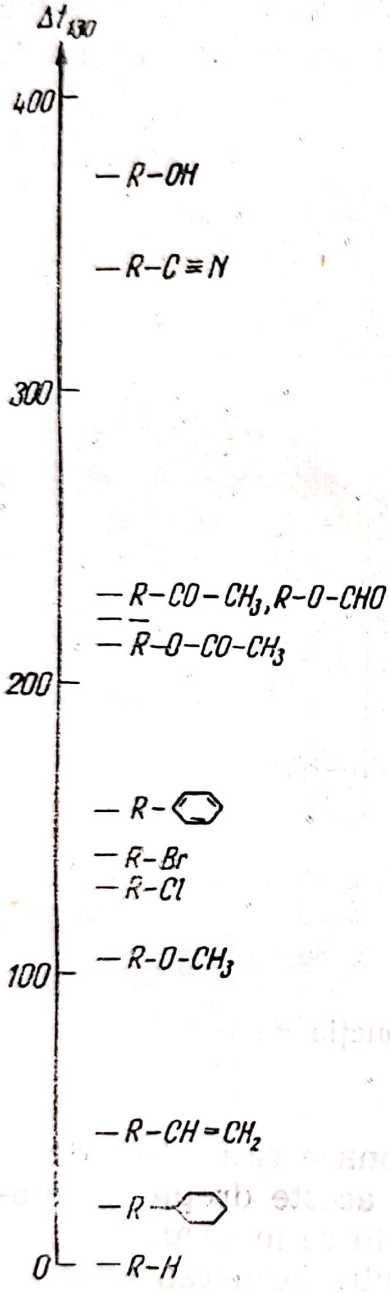


Fig. 2.19. „Dispersia reținerii" a derivaților funcționali de hidrocarburi, pe fază staționară lichidă Emulphor-0 [151].

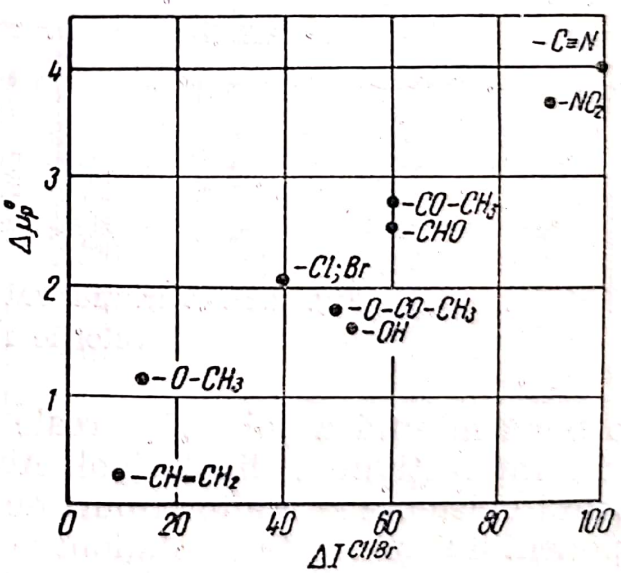


Fig. 2.20. Variația potențialului chimic standard în funcție de valorile $I^{Cl/Br}$ [154].

urmare, $\Delta\mu_p^0$ este proporțională cu ΔI_T^x, [165]. Dacă se notează cu ΔI^{Cl} și ΔI^{Br} diferența indicilor de reținere ai unui component polar pe 1-clor-hexadecan, respectiv pe 1-brom-hexadecan, față de indicele de reținere pe hexadecan ca fază staționară nepolară standard și cu $\Delta I^{Cl/Br} = \frac{1}{2}(\Delta I^{Cl} + \Delta I^{Br})$ — media lor aritmetică, rezultă o relație

Scanned with OKEN Scanner

de proporționalitate între $\Delta I^{Cl/Br}$ și $\Delta \mu_p^0$ (fig. 2.20). Pe de altă parte, valorile ΔI^x măsurate pentru componente cu grupări funcționale diferite pe diferite faze staționare x, pot fi reprezentate în funcție de valorile corespunzătoare $\Delta I^{Cl/Br}$ pe o diagramă (fig. 2.21). Pantele dreptelor duse prin valorile ΔI^x ale derivaților monohalogenați sînt

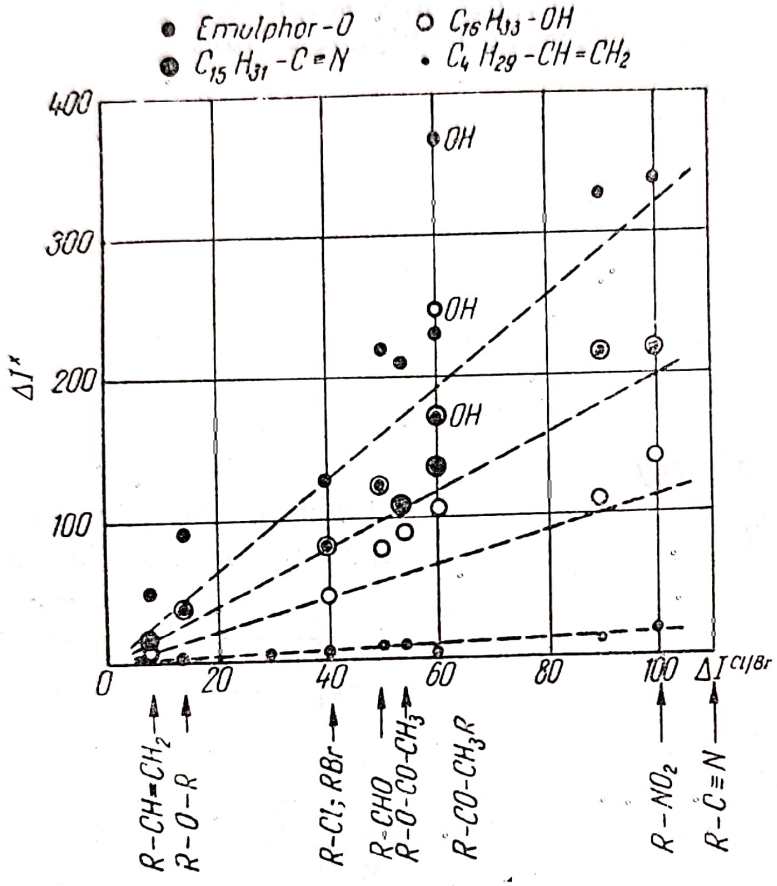


Fig. 2.21. Variația valorilor I^x în funcție de valorile $I^{Cl/Br}$ [154].

o bună măsură a polarității reale a fazei staționare respective datorită interacțiunilor dipol-dipol. Abaterile de la aceste drepte semnalează existența și a altor tipuri de interacțiuni între moleculele componentului și ale fazei staționare — de exemplu formarea punților de hidrogen, a unor complecși etc. În fig. 2.21 sînt indicate abaterile cele mai pronunțate pentru derivații R-OH pe faze staționare (Emulphor — O, $C_{16}H_{33}$—OH) conținînd grupări care pot forma punți de hidrogen cu componentele respective. Dacă valorile ΔI^x se reprezintă în funcție de diferențele ΔI^{R-OH} raportate la o fază staționară cu grupări capabile de a forma asemenea punți de hidrogen (R—OH) — în loc să se reprezinte în funcție de $\Delta I^{Cl/Br}$ — atunci în definiția

Scanned with OKEN Scanner

polarității se pot include și interacțiunile datorite punților de hidrogen [154].

Prin urmare, mărimea polarității unei faze depinde de definiția adoptată și de faza standard în raport cu care se consideră diferența ΔI — alegerea acestora fiind mai mult sau mai puțin arbitrară.

Caracterizînd polaritatea prin trei constante empirice cărora nu li se atribuie un sens fizic concret, notate cu x, y, z — pentru faza staționară, respectiv cu a, b, c — pentru componentul de separat, diferența indicilor de reținere ΔI se poate scrie sub forma [222].

$$\Delta I = a\,x + b\,y + c\,z \qquad (2.192)$$

Alegînd scalanul ca fază staționară nepolară de referință, cu $x=y=z=0$ și luînd prin definiție $a=100$, $b=c=0$ — pentru benzen și $a=c=0$, $b=100$ — pentru metilacetonă, s-au obținut datele din tabelul 2.4, pentru un număr de 21 faze staționare, și din tabelul 2.5, pentru 16 componente din diferite clase de substanțe. Cu ajutorul lor se pot calcula (cu o eroare medie de 11 unități) valorile ΔI pentru toate combinațiile component — fază staționară posibile.

Tabelul 2.4

Valorile constantelor empirice de polaritate, [222]

Faza staționară lichidă	x	y	z	$\lg r_{10,9}$ [1]
Scalan	0	0	0	0,320
Ulei metil-fenil-siliconic	0,69	1,16	1,23	0,291
Dioctilsebacat	0,73	1,63	1,12	0,315
Ulei de silicon DC 710	1,04	1,57	1,61	0,290
Fluorosilicon QF-1	1,12	1,90	3,08	0,244
Polipropilenglicol	1,32	3,09	1,94	0,289
Acetiltributilcitrat	1,38	2,71	2,13	0,293
Tricrezil fosfat	1,72	3,18	2,54	0,288
Marlofen 87	1,78	3,71	2,53	0,285
Polipropilensebacat	1,94	3,44	2,60	0,276
Marlofen 814	2,24	4,46	2,95	0,272
Tween 80	2,41	4,67	3,04	0,268
Carbowax 400 dioleat	2,62	4,67	3,22	0,263
Ulei de silicon XF 1150	2,86	4,76	4,48	0,233
Carbowax 20 M	3,25	5,40	3,83	0,247
Carbowax 4000	3,26	5,50	3,99	0,243
Polietilenglicol 1000	3,37	5,93	4,17	0,247
Reoplex 400	3,57	5,81	4,43	0,239
Dietilenglicolsuccinat	4,86	7,51	6,04	0,210
Etilenglicol-bis-cianetileter	5,39	7,78	7,16	0,204
1,2, 3-*Tris*-2-cianetoxipropan	5,98	8,74	7,84	0,178

[1] $r_{10,9}$ =reținerea relativă decan-nonan.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.5

Valorile constantelor empirice de polaritate, [222]

Faza staţionară lichidă	*a*	*b*	*c*
Benzen	100,00	0,0	0,0
Alcool etilic	0,0	100,00	0,0
Metiletilcetonă	0,0	0,0	100,00
Alcool alilic	— 6,32	123,91	—6,61
Ciclopentanol	0,46	100,09	9,35
Tetraclorură de carbon	59,33	21,27	—19,19
Cloroform	19,40	76,69	—16,94
Fenilacetilenă	59,17	69,68	—14,05
Nitrometan	—82,80	103,58	95,47
Dioxan	75,88	4,455	45,96
Eter dibutilic	13,76	—1,56	22,34
Acetat de butil	— 8,89	8,46	81,62
Aldehidă crotonică	—17,59	24,35	102,90
Ciclohexan	41,38	—2,98	—8,92
Stiren	105,41	9,26	2,30
Etilhexan	15,77	0,40	4,36

Notînd cu r^x reţinerea relativă a două hidrocarburi normale omologe, z şi $z+1$, pe faza staţionară studiată x, şi cu r^0, respectiv r^1 reţinerea lor relativă pe scalan, respectiv pe β, β′-oxidipropionitril (o substanţă puternic polară), se poate defini [31] polaritatea fazei staţionare şi astfel :

$$P = \frac{\lg (r^0/r^x)}{\lg (r^0/r^1)} = \frac{(a^0-a^1)\,T+(b^0-b^x)}{(a^0-a^1)\,T+(b^0-b^1)} \qquad (2.193)$$

Pentru $r^0=r^x$, $P=0$ şi pentru $r^1=r^x$, $P=1$. Bineînţeles, sînt posibile şi valori $P>1$. Asemănarea acestei definiţii cu relaţiile (2.18) şi (2.54) pentru indicele de reţinere este evidentă.

În cazul unei faze staţionare lichide în care grupările polare ocupă numai o mică parte din volumul total al fazei respective, aceasta poate fi considerată ca un amestec diluat de grupări polare într-un dizolvant nepolar ; parametrul de reţinere al unui component depinde, în acest caz, în primul rînd de natura şi concentraţia grupelor polare şi numai în foarte mică măsură de structura radicalului organic nepolar [166, 167]. Astfel, parametrul de reţinere al unui component într-o fază staţionară slab polară va fi egal cu parametrul de reţinere al componentului respectiv pe o fază staţionară preparată dintr-un amestec al unui dizolvant cu mai multe grupe polare şi o hidrocarbură nepolară (scalan). Notînd concentraţia grupei funcţionale din faza staţionară

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.6

Volumele specifice de reținere în 1-hexadecanol, 1-dodecanol/scalan, palmitonitril și lauronitril/scalan, [166]

Componentul	56 °C			80 °C			40 °C			56 °C		
	A[1])	B[2])	B/A	A	B	B/A	C[3])	D[4])	D/A	C	D	D/A
n-Pentan	38,5	38,1	0,99	19,7	20,2	1,03	65,7	66,4	1,01	42,5	46,0	1,08
n-Hexan	96,6	102	1,05	46,5	48,9	1,05	190	190	1,00	112	121	1,08
n-Heptan	251	272	1,09	109	113	1,04	540	583	1,08	295	316	1,07
1-Penten	36,1	34,0	0,94	18,1	19,0	1,05	62,9	65,0	1,03	40,9	44,0	1,08
1-Hexen	91,2	91,0	1,00	43,4	48,0	1,11	185	187	1,01	111	118	1,06
1-Hepten	232	250	1,08	101	110	1,09	531	528	0,99	292	305	1,04
Eter dietilic	50,7	49,5	0,98	26,4	28,5	1,08	85,7	86,0	1,00	52,7	59,0	1,12
Eter di-*n*-propilic	248	256	1,03	111	120	1,08	535	548	1,02	287	311	1,08
Metanol	94,4	91,9	0,98	37,0	38,5	1,04	—	—	—	—	—	—
Etanol	180	174	0,97	65,6	66,0	1,01	—	—	—	—	—	—
n-Propanol	462	432	0,94	154	156	1,01	—	—	—	—	—	—
n-Butanol	1216	1170	0,96	376	377	1,00	1390	1305	0,94	646	642	0,98
Acetat de etil	132	129	0,98	65,3	68,0	1,04	342	375	1,10	188	201	1,07
Metiletilcetonă	143	142	1,00	71,8	74,0	1,03	411	425	1,03	231	239	1,04
Clorură de *n*-propil	60,7	56,0	0,93	31,6	32,0	1,01	166	162	0,98	99,8	108	1,08
Bromură de *n*-propil	135	126	0,93	66,2	70,0	1,06	398	400	1,01	226	242	1,07
Iodură de etil	132	128	0,97	67,8	68,0	1,00	—	—	—	—	—	—
Cianură de etil	109	107	0,98	61,6	61,0	0,99	521	521	1,00	285	297	1,04
Cianură de *n*-propil	271	259	0,96	135	129	0,96	1325	1311	0,99	—	—	—
Nitroetan	167	160	0,96	86,0	92,0	1,07	1130	1105	0,98	575	615	1,07
Media			0,98			1,04			1,01			1,06

[3]) $A=V_g$ în 1-hexadecanol.
[2]) $B=V_g$ în amestec echivalent de 1-dodecanol și scalan ($c=0,0702$).
[3]) $C=V_g$ în palmitonitril.
[4]) $D=V_g$ în amestec echivalent de palmitonitril și scalan ($c=0,110$).

Scanned with OKEN Scanner

prin c (raportul greutăților), s-au obținut, pentru componentele amintite în tabelul 2.6, utilizînd un amestec de 1-dodecanol/scalan cu $c=0{,}0702$, practic aceleași volume specifice de reținere ca în 1-hexadecanol [166]; la fel și în cazul unui amestec de lauronitril/scalan ($c=0{,}110$) și palmitonitril. Asemenea considerente se au în vedere în cazul separării la temperaturi la care faza staționară lichidă se solidifică. Prin dizolvarea unui compus mai volatil de polaritate ridicată într-un dizolvant nepolar, de asemenea volatil, în proporții corespunzătoare, se poate obține o fază staționară care și la temperatura respectivă este lichidă și are aceeași polaritate cu cea a fazei solidificate.

2.7.2 Selectivitatea

Coeficientul de selectivitate al fazei staționare constituie un alt parametru pentru caracterizarea acesteia, derivînd din formula (2.56), [14], și care se definește prin :

$$\sigma = \frac{\gamma_j^0}{\gamma_i^0} \tag{2.194}$$

pentru o temperatură la care $p_i^0 = p_j^0$. O fază staționară lichidă va fi cu atît mai selectivă pentru separarea unei perechi de componente i și j cu puncte de fierbere foarte apropiate, cu cît valoarea σ va diferi mai mult de unitate.

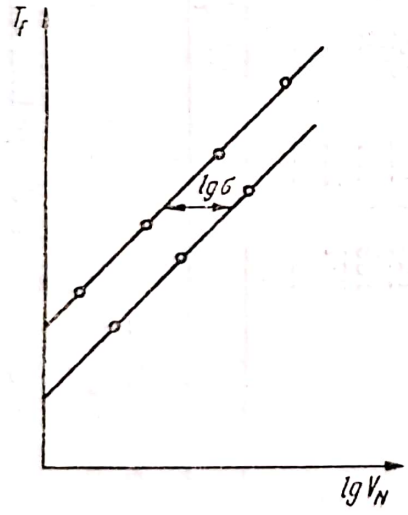


Fig. 2.22. Diagrama pentru determinarea coeficientului de selectivitate.

Determinarea coeficienților de selectivitate se face prin interpolare cu ajutorul diagramelor $\lg V_N = f(T_f)$ [fig. 2.22]. Din dreptele corespunzătoare diferitelor serii omologe, se determină valorile σ la diferite temperaturi prin calcularea raportului volumelor de reținere respective. Întrucît, în cele mai multe cazuri, aceste drepte sînt paralele, rezultă că valorile σ sînt constante în întregul interval de temperatură ; în caz contrar se dau valorile maxime și minime din intervalul respectiv.

Coeficientul de selectivitate nu informează, însă, direct asupra posibilității de separare a două componente din două serii omologe diferite, cu puncte de fierbere diferite. Într-un astfel de caz, efectul

Scanned with OKEN Scanner

selectiv al fazei staționare ($\gamma_j^0/\gamma_i^0 \neq 1$) poate fi compensat de valoarea raportului p_i^0/p_j^0, încît reținerea relativă să fie $r_{ij}=1$ și separarea să nu aibă loc (ecuația 2.56).

Au fost propuse și alte criterii de selectivitate a fazelor staționare lichide, plecînd, de exemplu, de la ecuația lui Hammett :

$$\lg \frac{k_x}{k_0} = \sigma \cdot \rho . \qquad (2.195)$$

Mărimile k_x, respectiv k_0, reprezintă constantele de viteză ale unei reacții chimice a unui compus aromatic substituit, respectiv nesubstituit ; σ este o constantă dependentă de natura substituției, mărimea și semnul ei reflectînd influența substituentului asupra cîmpului electronic al centrului de reacție (al grupei funcționale) ; ρ este o constantă dependentă de tipul și condițiile de reacție și reflectă sensibilitatea unei reacții specifice față de cîmpul electronic al grupei funcționale.

S-a constatat experimental, în cazul unei serii de *meta-* și *para-*izomeri ai fenolului, că există o corelație între logaritmul raportului coeficienților de activitate ai derivatului nesubstituit și a celui substituit, și constanta σ, [136]. Reprezentările grafice $\lg (\gamma_0^0/\gamma_x^0) = f(\sigma)$, pentru diferite faze staționare, au dat drepte de forma :

$$\lg \frac{\gamma_0^0}{\gamma_x^0} = \sigma \cdot \rho + \text{const.} \qquad (2.196)$$

Panta ρ este o bună măsură pentru selectivitatea fazei lichide utilizate, în cazul derivaților fenolului. Cu cît valoarea ρ este mai mare, cu atît selectivitatea fazei pentru această clasă de compuși este mai ridicată. Aceasta se datorește diferențelor mai mari între capacitățile de formare a punților de hidrogen. Mărimea ρ poate fi utilizată, prin urmare, ca o constantă a fazei staționare, utilă pentru clasificarea acestora.

2.7.3. Încărcarea cu fază staționară lichidă

Gradul de acoperire a suportului cu fază staționară lichidă are, de asemenea, un rol important în ce privește eficacitatea unei separări. Relația (2.14) arată că volumul de reținere, deci și timpul de reținere, variază proporțional cu volumul fazei staționare ; conform relației (2.15) — variază și factorul de capacitate k. Pe de altă parte, din examinarea ecuației (2.145) rezultă că înălțimea talerului teoretic crește proporțional cu pătratul grosimii stratului de lichid, prin interme-

Scanned with OKEN Scanner

diul termenului de transfer de masă în faza staţionară, C_L. Practic este avantajoasă, deci, folosirea unor coloane cu un film cît mai subţire de fază staţionară lichidă. Dar, micşorarea grosimii filmului este limitată atît de interacţiunea componentului cu suportul fazei lichide (adsorbţie), cît şi de necesitatea reducerii corespunzătoare a cantităţii de probă, ceea ce depinde, la rîndul ei, de sensibilitatea detectorului şi de reproductibilitatea dozării unor cantităţi foarte mici de substanţă.

Iniţial s-au utilizat coloane cu fază staţionară lichidă în proporţie de 20—30% din greutatea umpluturii ; ulterior s-a redus această cantitate pînă la 3% din greutatea umpluturii, fără ca să apară efecte perturbatoare. Utilizînd ca suport umplutură din bile de sticlă [110] sau săruri anorganice (KNO_3, sau NaCl [124]), s-a ajuns să se lucreze cu cantităţi de fază lichidă staţionară pînă la 0,05—5%, ceea ce a permis separarea unor compuşi greu volatili, la 200—250 °C sub punctele lor de fierbere. Utilizînd ca suport bile de sticlă, de 60/80 mesh, tratate cu acizi minerali şi apoi acoperite cu circa 0,1% fază staţionară lichidă, s-a reuşit reducerea timpului de analiză la 5 min faţă de 1—2 h pe umpluturi normal impregnate, la aceeaşi temperatură [176]. Eficacitatea extrem de ridicată a acestei umpluturi ($H=0{,}3$ mm) se bazează pe uniformitatea grosimii filmului subţire de fază lichidă pe suprafaţa rugoasă a suportului.

Una dintre cele mai importante aplicaţii ale coloanelor, cu un grad foarte mic de acoperire cu fază staţionară lichidă, o constituie separarea sterinelor, a alcaloizilor şi a altor substanţe greu volatile care se descompun în apropierea punctelor lor de fierbere (v. Cap. 4).

La folosirea unor umpluturi cu un grad foarte scăzut de impregnare, trebuie însă totdeauna avut în vedere faptul că, suportul îşi poate manifesta proprietăţile sale adsorbante. Din cauza acestora pot apare unele efecte nedorite şi mai ales schimbări ale parametrilor de reţinere în urma suprapunerii fenomenelor de adsorbţie şi dizolvare (2.62), [256].

Influenţa suportului asupra valorii parametrilor de reţinere se poate manifesta şi în cazul silanizării suprafeţei acestuia. Şi anume, datorită formării unui strat superficial de silicon pe suport, umplutura se poate comporta ca o fază staţionară nepolară chiar dacă este impregnată cu o fază lichidă nepolară. Asemenea efecte perturbatoare îngreuiază mult identificarea componentelor separate pe baza parametrilor de reţinere şi limitează domeniul de aplicare a umpluturilor cu un grad foarte scăzut de acoperire (v. şi 2.9).

Faza staţionară lichidă influenţează eficacitatea separării şi prin intermediul coeficientului de difuziune, D_L, din termenul de difuziune în faza staţionară, C_L, al ecuaţiei înălţimii talerului teoretic.

Scanned with OKEN Scanner

Din acest punct de vedere, este convenabilă utilizarea unor lichide puțin vîscoase dar acest criteriu este limitat, în general, de creșterea volatilității cu scăderea viscozității.

În prezent se cunosc cîteva sute de substanțe utilizabile ca faze staționare lichide. Caracteristicile esențiale de care depinde utilizarea lor practică sînt : limita de temperatură pînă la care pot fi utilizate, o volatilitate suficient de scăzută pentru a nu influența sensibilitatea analizei și o stabilitate chimică ridicată. În Anexa VIII sînt date principalele faze staționare lichide și caracteristicile lor.

La alegerea unei faze staționare optime, pentru separarea unui amestec foarte complex de substanțe, se procedează în felul următor : se examinează posibilitatea unei eventuale simplificări a problemei prin separarea prealabilă a amestecului (prin distilare, cromatografie gazoasă preparativă, tratatare chimică etc.) în clase de substanțe unitare din punct de vedere chimic. Dacă aceasta nu este posibil, atunci se alege o fază staționară lichidă cît mai puțin selectivă, utilizabilă pentru toate componentele amestecului și care va separa componentele de obicei în ordinea punctelor lor de fierbere. Dacă, însă, amestecul de separat este format numai din două clase de substanțe, cu un interval nu prea mare de puncte de fierbere, atunci este convenabil să se aleagă o fază staționară puternic selectivă — pe care se vor elua întîi componentele uneia din cele două clase, apoi ale celeilalte. Dacă nu se cunoaște compoziția amestecului de separat, se recomandă utilizarea mai multor faze lichide, de exemplu una nepolară (scalan) și una polară (polietilenglicol). În cazuri mai complexe este foarte utilă cuplarea mai multor coloane cromatografice diferite sau folosirea unor amestecuri de diferite faze staționare. La separarea termenilor unei serii omologe se folosește, o fază înrudită chimic cu componentele probei, în acest caz coeficienții de repartiție avînd valori mai mari ; calitatea separării depinde atunci mai ales de eficacitatea coloanei din punct de vedere dinamic.

Pentru alegerea unei faze staționare lichide adecvată unui caz practic dat, se poate folosi ca ghid Anexa IX.

2.8. FAZA STAȚIONARĂ SOLIDĂ

În cazul cromatografiei gaz-solid, procesul elementar de repartiție este descris de izoterma de adsorbție a componentului pe faza solidă. Aceste izoterme au un domeniu de liniaritate mult mai restrîns decît izotermele de repartiție gaz-lichid, ceea ce se manifestă prin asimetria picurilor care prezintă un „tailing“ mai mult sau mai puțin pronunțat. Cu toate acestea, cromatografia de adsorbție gaz-lichid are

Scanned with OKEN Scanner

cîteva avantaje față de cromatografia de repartiție gaz-lichid, care îi asigură un loc de frunte în diferite aplicații.

Astfel, toate gazele cu puncte de fierbere foarte joase se separă prin cromatografie de adsorbție. Printr-o modificare corespunzătoare a suprafeței adsorbante, cromatografia gaz-solid poate fi utilizată și pentru substanțe mult mai puțin volatile. În multe aplicații speciale, de exemplu la analiza moleculelor izotopice ale hidrogenului sau a izomerilor *cis-*, *trans-* ai olefinelor, factorii de separare obținuți prin adsorbție gaz-solid sînt mult mai mari decît la repartiția gaz-lichid, ceea ce permite reducerea considerabilă a lungimii de coloană necesară pentru separarea acestor substanțe. Un alt exemplu în care se preferă cromatografia gaz-solid în locul celei gaz-lichid, îl constituie analizele de urme cînd, din cauza volatilității fazei staționare lichide, picul unui component poate fi acoperit (mascat) de semnalul mare de fond al detectorului. De asemenea, stabilitatea în timp a unei coloane cu adsorbant solid este mult mai mare decît cea a unei coloane cu fază staționară lichidă, aceasta din urmă evaporîndu-se treptat.

Influența adsorbantului asupra eficacității coloanei se manifestă prin intermediul termenului C_S din ecuația înălțimii talerului, $\overline{H}$. În cazul suprafețelor omogene, procesul de adsorbție-desorbție nu constituie o frînă pentru transferul de masă, ceea ce este un avantaj în plus al cromatografiei gaz-solid. În cazul suprafețelor eterogene din punct de vedere energetic, cu o mare dispersie a energiilor de desorbție, timpul mediu de desorbție, t_d, crește considerabil, putînd avea ca efect o creștere a înălțimii talerului teoretic. Ca urmare a existenței unor centri activi cu energii diferite, scade domeniul de liniaritate a izotermei de adsorbție și deci crește asimetria picurilor. Cu cît punctele de fierbere ale componentelor sînt mai apropiate de temperatura coloanei, caracterul eterogen al suprafeței adsorbante se accentuează. Astfel, asimetria picurilor este minimă pentru gazele permanente la temperatură normală, în aceste condiții cromatografia gaz-solid fiind foarte potrivită pentru separarea lor.

Pentru micșorarea eterogenității suprafeței și mărirea eficacității separării, se blochează centrii cei mai activi ai adsorbantului, fie prin impregnarea acestuia cu mici cantități de substanțe organice lichide (scalan sau uleiuri siliconice), fie prin saturarea parțială a adsorbantului cu un gaz care se adsoarbe ireversibil (CO_2, SH_2, H_2O etc.). Din acest punct de vedere, natura eluentului poate juca un rol însemnat în procesele de separare. Cu hidrogen ca eluent și cărbune activ ca fază staționară, se obțin picuri asimetrice la separarea kriptonului și xenonului, în timp ce cu CO_2 ca eluent, picurile devin simetrice [40].

Scanned with OKEN Scanner

Dacă, aplicînd unul din procedeele enumerate mai înainte, se realizează o acoperire completă a suprafeţei cu un strat monomolecular de substanţă, proprietăţile adsorbante ale fazei staţionare solide se pot modifica într-atît, încît separarea cromatografică poate avea loc prin adsorbţie-desorbţie pe acest strat monomolecular superficial [7, 191]. Un exemplu în acest sens îl oferă analiza oxidului de azot pe site moleculare, care devine posibilă numai după tratarea în prealabil a acestora într-un curent de bioxid de azot [56].

Asemenea fenomene joacă un rol important şi în cromatografia gaz-lichid, atunci cînd stratul de lichid este foarte subţire. Există, de fapt, un domeniu de tranziţie între cromatografia gaz-lichid şi cromatografia gaz-solid, Dacă separarea are loc pe suporturi impregnate cu fază staţionară lichidă, la o temperatură sub punctul de solidificare al lichidului respectiv, procesul elementar de separare este, de asemenea, o adsorbţie [4].

Prin modificarea chimică a suprafeţei fazei solide staţionare (silanizarea grupelor OH) se pot modifica proprietăţile adsorbante ale acesteia.

Principalele tipuri de adsorbanţi utilizaţi în cromatografia gaz-solid sînt : cărbunele activ, silicagelul, oxidul de aluminiu şi sitele moleculare. Proprietăţile adsorbante ale fazei staţionare depind, în mare măsură, de modul lor de preparare, respectiv de activare. În ce priveşte granulaţia adsorbanţilor şi rolul ei, sînt valabile cele discutate mai înainte (v. 2.6).

Cărbunele activ. Este un adsorbant cu suprafaţă specifică mare, (800—1 000 m^2/g). Puterea lui de adsorbţie depinde de temperatura de activare. Pentru a fi utilizat la separarea gazelor permanente activarea lui se face la 600—700 °C în curent de gaz inert, în timp ce pentru separarea CO_2 de CO se poate folosi şi cărbune dezactivat de către umiditatea atmosferică. Pentru separarea hidrocarburilor uşoare, cărbunele se usucă la 200—250 °C după care se impregnează cu circa 1,5% scalan [58] pentru a se reduce asimetria picurilor. Pentru separarea substanţelor puternic polare, se poate utiliza numai cărbune grafitat.

Silicagelul. În funcţie de temperatura de activare (max. 250 °C), conţine cantităţi variabile de apă. Este un adsorbant cu suprafaţă specifică mare, utilizat în special la analza hidrocarburilor uşoare (pînă la C_4) şi a bioxidului de carbon, la temperatura camerei. Ca şi cărbunele activ, silicagelul se poate utiliza impregnat cu 1—2% substanţă organică lichidă, însă rezultate mai bune se obţin prin tratarea lui superificială cu silani [146].

Oxidul de aluminiu. Este un adsorbant mai puţin activ, cu o suprafaţă specifică de circa 200 m^2/g. În stare pură, neimpregnată, alu-

Scanned with OKEN Scanner

mina se utilizează în mai mică măsură (la separarea N_2/C_2H_2). Prin modificarea chimică a suprafeței (încălzire la 400 °C timp de 12 h și tratare cu o soluție de NaOH), s-au putut liniariza izotermele de adsorbție pe oxid de aluminiu, făcîndu-l apt pentru separarea hidrocarburilor normale pînă la C_{45} la temperatura de 425 °C [229]. Deoarece, spre deosebire de fazele staționare lichide, acest adsorbant are presiunea de vapori egală cu zero, este util pentru analize de hidrocarburi în urme.

Sitele moleculare (zeoliți). Sub această denumire este cuprinsă o clasă numeroasă de silicați de aluminiu cristalini, cu structuri diferite și cu micropori de dimensiuni moleculare [12, 109]. Formula lor generală este $(M_2^I M^{II}) \cdot O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$, unde $M^I = Na^+$, K^+ sau Li^+, iar $M^{II} = Ca^{2+}$, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cs^{2+}. Scheletul este rigid, tridimensional, format din tetraedre de SiO_4^{4-} și AlO_4^{5-}. Sitele moleculare se clasifică în patru clase :

— clasa A : au diametrul cel mai mare al porilor (~10—12 Å), și adsorb cu ușurință *n-* și izoparafinele, pînă la izooctan ;

— clasa B : au diametrul porilor de circa 5 Å. Nu adsorb izoparafine și hidrocarburi aromatice ale căror diametre moleculare depășesc 5 Å și deci nu pot pătrunde în porii sitei. În schimb adsorb cu ușurință substanțe cu dimensiuni moleculare mici. Reprezentantul tipic al clasei este sita moleculară 5 Å ;

— clasa C : nu adsorb hidrocarburi cu mai mult de 2 atomi de carbon în moleculă ; adsorb substanțe cu molecule mici (N_2, CO_2, H_2O) ;

— clasa D : au diametrul porilor sub 3,8 Å.

În tabelul 2.7 sînt date proprietățile adsorbante ale sitei moleculare 5 Å.

În general, proprietățile de separare ale sitelor moleculare se datoresc atît fenomenelor de adsorbție superficială a componentelor, cît și efectului propriu-zis de sortare pe sită. În cazul gazelor permanente, fenomenul preponderent în procesul de separare este adsorbția superficială.

În cromatografia gazoasă, sitele moleculare se utilizează în special la separarea gazelor permanente, la diferite temperaturi ; cromatogramele remarcîndu-se prin simetria picurilor. De reținut, de asemenea, faptul că necesită o activare prealabilă, la 350—450 °C, în curent de gaz uscat (direct în coloană, sau în vid) și că proprietățile lor pot fi considerabil modificate prin tratarea chimică a suprafeței [77].

Proprietățile sitei moleculare de a reține apa este folosită la analiza gaz-cromatografică a unor soluții apoase : apa din probă, foarte

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.7

Proprietățile adsorbante ale sitei moleculare 5 A

A. Compușii care nu sînt adsorbiți de sita moleculară 5 A

Izoparafine	*i*-Butan, *i*-pentan, 2,3-dimetilbutan
Hidrocarburi aromatice	Benzen, toluen, *o*-xilen
Cicloparafine	Ciclopentan, ciclohexan
Izoolefine	*i*-Butilenă, 2-metilbutadienă-1,3
Esteri	Formiat de amil, acetat de etil, propionat de etil
Cetone	Acetonă, metiletilcetonă
Derivați halogenați ai hidrocarburilor	Clorură de metil, cloroform
Izoalcooli	Alcool *i*-propilic, metilbutanol și alți alcooli terțiari
Eteri	Eter dietilic, eter diizopropilic
Alți compuși	Hidrogen, oxigen, azot, metan, monoxid de carbon, gaze rare, nitrometan, sulfură de carbon, dimetilsulfură, tiofen, trifuorură de bor, triclormonofluormetan

B. Compușii care sînt adsorbiți complet de către sita moleculară 5 A

Parafine normale (afară de metan)	Propan, *n*-butan, *n*-hexan
Olefine normale	Etilenă, propilenă, 2-hexenă
Aldehide	Acetataldehidă, aldehidă propionică
Acizi	Acid formic, acid propionic
Alți compuși	Bioxid de carbon, bioxid de azot, protoxid de azot, amoniac, apă, hidrogen sulfurat, oxid de etilenă, diclordifluorometan

supărătoare din cauza lățimii picului ei, este reținută complet pe sita moleculară care servește ca suport al fazei staționare lichide [137].

În cazul unor aplicații deosebite se pot utiliza faze staționare specifice. Un exemplu îl constituie folosirea $AgNO_3$ ca fază staționară în separarea olefinelor de hidrocarburi saturate. Combinațiile complexe ale metalelor de tranziție, utilizate ca faze staționare, deschid, de asemenea, perspective de mare interes. De exemplu, au fost folosiți complecși cupro-aminici pentru separarea hidrocarburilor, cetonelor, eterilor, alcoolilor, cu proprietăți specifice pentru unele cetone izomere [5].

Polimerii poroși ai hidrocarburilor aromatice utilizați ca fază staționară au dat rezultate bune la separarea unor substanțe puternic

Scanned with OKEN Scanner

polare ca apa, acizi organici și minerali și pentru separarea olefinelor [116, 268]. Au fost determinați, de exemplu, parametrii de reținere ai 90 compuși organici pe un astfel de adsorbant (Porapak Q) și s-a constatat că logaritmul timpului de reținere ajustat este o funcție aproximativ liniară de logaritmul masei moleculare a componentului [28].

Utilizarea coloanelor capilare lărgește considerabil domeniul de aplicabilitate a cromatografiei gaz-solid. Prin modificarea chimică superficială a pereților interiori ai coloanelor se pot obține suprafețe foarte active, uniforme și cu mare stabilitate, care permit atingerea unor performanțe ridicate atît în ceea ce privește rezoluția, cît și timpul de analiză (v. Cap. 3).

2.9. ANALIZA CALITATIVĂ

Cromatografia în fază gazoasă este o metodă de analiză calitativă și cantitativă. În acest paragraf se descrie modul în care se rezolvă primul obiectiv : identificarea componentelor separate.

Există mai multe metode pentru identificarea componentelor probei în funcție de proprietățile acestora și ale aparaturii de analiză. Toate necesită, însă, măsurarea parametrilor de reținere din cromatogramele înregistrate și corelarea lor cu proprietățile structurale ale componentelor probei.

2.9.1. Identificarea componentelor cu ajutorul parametrilor de reținere

Pentru amestecuri formate din substanțe uzuale, cel mai simplu mod de identificare este compararea parametrilor de reținere ai componentelor probei cu cei ai unor substanțe cunoscute. Se pot utiliza două variante ale metodei. Cea mai simplă este compararea cromatogramei amestecului de analizat cu cromatograma unui amestec de substanțe cunoscute. A doua variantă constă în a compara cromatograma amestecului dat cu cromatograma unei probe din același amestec, la care s-au adăugat substanțe care se bănuiește că fac parte din probă. Dacă picul uneia din componente apare mărit pe a doua cromatogramă, aceasta este un indiciu al prezenței în amestec a substanței adăugate probei ; în caz contrar, substanța adăugată dă un pic nou pe cromatograma a doua. Operația trebuie repetată pe două sau mai multe faze staționare, deoarece se poate întîmpla ca două substanțe diferite să aibă același timp de reținere pe o anumită fază staționară. Dacă, repetînd astfel analiza, picului unui component i se suprapune de fiecare dată picul substanței adăugate, se poate

Scanned with OKEN Scanner

considera dovedită prezența acesteia din urmă în amestecul de analizat.

În cazurile în care nu se dispune de substanțe de tatonare, se recurge la compararea parametrilor de reținere din cromatograma probei, cu datele publicate în literatura de specialitate.

Inițial, pentru identificarea componentelor s-a întrebuințat frecvent volumul specific de reținere. Din cauza dezavantajelor parametrilor absoluți de reținere amintite în §.2.1., în prezent se folosesc aproape exclusiv parametrii relativi și, dintre aceștia, în primul rînd indicele de reținere. Pentru determinarea valorii acestuia, probei de analizat i se adaugă două parafine normale ca substanțe de referință, care însă nu trebuie să fie învecinate. Dacă se folosesc ca substanțe standard două parafine normale cu z și respectiv $z+n$ atomi de carbon în moleculă, indicele de reținere al unui component i se calculează cu formula :

$$I = 100\left[z + n\,\frac{\lg t'_{Ri} - \lg t'_{Rz}}{\lg t'_{R,\,z+n} - \lg t'_{Rz}}\right] \tag{2.197}$$

în care timpii de reținere, t_R, se determină direct de pe cromatogramă în unități de lungime, sau se utilizează nomograma din Anexa III. Valorile I obținute se compară cu cele din tabele pentru diferite clase de substanțe și faze staționare (v. Anexa IV).

Avînd în vedere dependența liniară $\lg V_g = f(z)$ valabilă pentru o serie omologă și care se poate scrie sub forma :

$$\lg t'_R = a + bz \tag{2.198}$$

unde a și b sînt constante, rezultă că în cazul hidrocarburilor normale panta dreptei dată de relația (2.198) este :

$$b = \lg r_{z+1,\,z} = \frac{\lg t'_{R,\,z+n} - \lg t'_{Rz}}{n}\,. \tag{2.199}$$

Indicele de reținere poate fi astfel scris sub forma :

$$I = 100\left[\frac{\lg r_{tz}}{b} + z\right]. \tag{2.200}$$

Dacă valoarea constantei b pentru faza staționară utilizată este cunoscută (Anexa IV) se poate calcula indicele de reținere și în cazul cînd nu este posibilă folosirea unor parafine normale drept standard. În principiu, se poate utiliza ca standard orice substanță a cărei reținere relativă, r_{sz}, față de o parafină normală z este cunoscută. Măsurînd reținerea relativă r_{ts} față de acest standard, se obține :

$$r_{tz} = r_{ts} r_{sz} \tag{2.201}$$

Scanned with OKEN Scanner

și cu ajutorul formulei (2.200) se calculează indicele de reținere I.

Cînd parafina standard este n-nonanul, atunci :

$$I = 100\left(\frac{r_{i9}}{b} + 9\right) \tag{2.202}$$

relație care permite corelarea indicelui de nonan cu indicele de reținere.

În cromatografia cu programare liniară de temperatură, se procedează analog utilizînd pentru determinarea indicelui de reținere relația (2.179).

Indicele de reținere variază cu temperatura conform relației (2.54) care, într-un domeniu larg de temperaturi (peste 100 °C), reprezintă o funcție hiperbolică. De cele mai multe ori, însă, această dependență poate fi bine aproximată printr-o dreaptă [relația (2.55), fig. 2.5] care se obține prin măsurarea valorilor I la cel puțin trei temperaturi diferite. În acest fel pot fi comparați indicii de reținere măsurați la diferite temperaturi.

Pentru corelarea indicelui de reținere cu proprietățile structurale ale componentelor respective, s-au stabilit următoarele reguli practice care derivă din legăturile stabilite la p. 42 ș.u. între parametrii de reținere și proprietățile termodinamice ale sistemului component—fază staționară [151] :

1. Într-o serie omologă, indicele de reținere al membrilor superiori (cu mai mult de 5 atomi de carbon), crește cu 100 unități pe grupă CH_2.

2. Dacă diferența punctelor de fierbere a doi izomeri este δT_f atunci diferența indicilor lor de reținere δI pe o fază staționară nepolară, este :

$$\delta I \approx 5\delta T_f. \tag{2.203}$$

Următorul exemplu ilustrează valabilitatea acestei reguli : indicele de reținere al m-xilenului pe faza staționară hexatriacontan, la 78 °C, este 877, iar punctul lui de fierbere $T_f = 139{,}1$ °C. Punctul de fierbere al o-xilenului este 144,4 °C deci $\delta T_f = 5{,}3°$. Cu regula de mai înainte rezultă pentru indicele o-xilenului valoarea de $5 \cdot 5{,}3 + 877 = 904$ care concordă bine cu cea experimentală : 899.

3. Dacă indicele de reținere a două substanțe cu substituienți simetrici este $I(R, R)$ respectiv $I(R', R')$, atunci indicele de reținere al compusului asimetric substituit este dat de :

$$I(R, R') = \frac{1}{2}[I(R, R) + I(R', R')]. \tag{2.204}$$

Scanned with OKEN Scanner

4. Indicele de reținere al unei substanțe nepolare este același pentru toate tipurile de faze staționare, iar indicele de reținere al unei substanțe oarecare este aproape constant pentru toate fazele staționare nepolare.

5. Dacă o substanță conține mai multe grupe funcționale, atunci valoarea indicelui de reținere se obține prin însumarea contribuțiilor tuturor grupelor funcționale.

Calcularea indicelui de reținere în acest mod presupune cunoașterea acestor contribuții, care, la rîndul lor se pot evalua numai pe baza unui vast material experimental. Astfel, s-a putut demonstra că indicele de reținere, I, pentru hidrocarburile aciclice saturate izomere este o funcție liniară de densitatea lor, ρ, (la 20 °C) și de raportul mediei pătratice a razei moleculare, r_M, la lungimea a a unei legături simple C—C :

$$I = I_0 + 22{,}307 M\rho + 136{,}7\bar{r}_M^2/a^2 \qquad (2.205)$$

unde I_0 este o constantă empirică dependentă de masa moleculară M. Ecuația (2.205) permite calcularea indicelui de reținere al parafinelor izomere C_6—C_8, cu o eroare medie de 2,9—5,6 unități [6].

Investigațiile asupra structurii moleculare a componentelor pe baza indicelui de reținere deschid perspective importante pentru aplicațiile cromatografiei în fază gazoasă.

Un interesant exemplu, care demonstrează utilitatea unor asemenea investigații, îl oferă identificarea celor patru stereoizomeri ai 1,2-dimetil-3-izopropenil-ciclopentanolului [153], pe baza valorii indicelui de reținere. Prin separarea acestor substanțe la 190 °C pe o fază staționară nepolară, apiezon-L(A) respectiv pe o fază staționară polară polietilenglicol(P) s-au obținut valorile indicate în tabelul 2.8 pentru indicii de reținere I^A_{190}, I^P_{190} și $\Delta I_{190} = I^A_{190} - I^P_{190}$. Pe baza celei de a doua

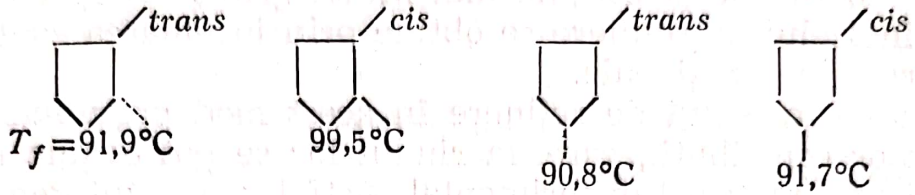
Tabelul 2.8

Indicii de reținere ai izomerilor 2,3-dimetil-4-izopropenil-ciclopentanolului [153]

	I	II	III	IV
%	7	4	22	11
I^A_{190}	1102	1118	1152	1179
I^P_{190}	1395	1443	1448	1450
ΔI_{190}	293	325	296	327

Scanned with OKEN Scanner

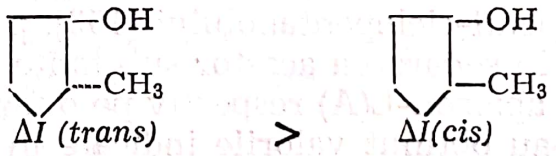
reguli din cele enumerate mai înainte, rezultă că în tabel izomerii sînt înşiraţi în ordinea crescîndă a punctelor lor de fierbere. Pe de altă parte, se cunosc punctele de fierbere ale celor patru dimetil-ciclopentani :



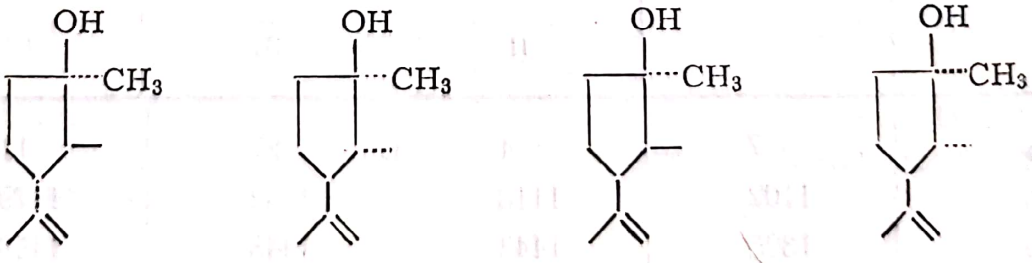
$\delta T_f = 7{,}6°$ $\qquad$ $\delta T_f = 0{,}9°$

$\delta I^A \approx 38$ $\qquad$ $\delta I^A \approx 5.$

Aplicînd regula (2.203), rezultă că punctele de fierbere sînt influenţate în primul rînd de orientarea relativă a substituenţilor din poziţiile 1, 2 şi numai în al doilea rînd de cea a substituenţilor 1, 3. Prin urmare componenta I cu cel mai mic indice de reţinere trebuie să reprezinte izomerul (1,2-*trans*)-(2,3-*trans*), iar IV- cu cel mai mare indice de reţinere izomerul (1,2-*cis*)-(2-,3-*cis*). Reţinerile mai puternice pe faza staţionară polară se datoresc interacţiunii grupei $\rangle C—OH$ cu polietilenglicolul. Dacă grupa metil legată la C^2 este în poziţia *cis* faţă de grupa hidroxil, atunci interacţiunea este mai slabă decît în cazul poziţiei *trans*, datorită împiedicării sterice :



Din valorile ΔI rezultă că în I şi III aceste grupe sînt în poziţia *cis*, iar în II şi IV ele sînt în poziţia *trans*. Orientarea grupei metil din C^1 are, însă, o mai mare influenţă asupra punctelor de fierbere, decît grupa hidroxil. Rezultă, deci, pentru cei patru izomeri, următoarele structuri :



Alte investigaţii structurale pe baza indicelui de reţinere au fost făcute în clasa esterilor, a cetalilor, tetrahidrofuranului şi tetrahidro-

piranului [130], în clasa cetonelor [94] și a acizilor grași [95] și în clasa hidrocarburilor aciclice [260].

Ca regulă generală în analiza calitativă a unui amestec se recomandă separarea componentelor probei pe două sau mai multe faze staționare cu polaritate diferită. Schimbarea ordinei de apariție a diferitelor picuri furnizează indicii asupra clasei de substanțe din care fac parte componentele respective, iar reprezentări de tipul celor din fig. 2.4 permit selecționarea membrilor care aparțin unei serii omologe. Folosirea mai multor faze staționare mai are avantajul că permite separarea componentelor care pot apare sub un singur pic pe o anumită fază staționară.

În toate cazurile în care identificarea componentelor separate se face prin compararea parametrilor de reținere măsurați, cu cei dați în literatura de specialitate, trebuie să se țină seama de erorile care pot afecta aceste valori. Principala eroare în determinarea indicelui de reținere este introdusă de efectul adsorbant al suportului fazei staționare, datorită căruia se pot schimba timpii de reținere conform relației (2.62). Acest efect este cu atît mai pronunțat, cu cît grosimea stratului de fază lichidă este mai mică și cu cît polaritatea componentelor este mai mare. Se poate întîmpla, însă, să apară modificări însemnate ale parametrilor de reținere și pentru componente puțin polare, dacă separarea se efectuează pe un strat foarte subțire de fază polară depusă pe suprafața silanizată a suportului. Stratul monomolecular de silicon joacă atunci rolul unei faze staționare nepolare, a cărei influență asupra parametrilor de reținere poate predomina în comparație cu cea a fazei staționare polare depusă pe suport în cantitate mică.

Prin urmare, publicarea unor valori ale parametrilor de reținere măsurate experimental se recomandă să fie însoțită de prezentarea tuturor condițiilor de lucru care ar putea influența aceste valori : natura și originea suportului ; dacă este cazul, modul în care a fost dezactivat acesta (prin spălare acidă, silanizare etc.) ; granulația și raportul între cantitatea de fază staționară și cantitatea de suport (în %) sau grosimea stratului de fază staționară d_L (coloane capilare). Se recomandă de asemenea [1] utilizarea în toate cazurile cel puțin a unei parafine normale ca standard, care să fie separată împreună cu proba și care să permită exprimarea datelor experimentale prin indicele de nonan, sau mai bine prin indicele de reținere. Separările ar trebui efectuate la cel puțin trei temperaturi diferite, pentru a putea măsura variația reținerii relative cu temperatura. De asemenea, trebuie să se determine valoarea constantei b — relația (2.200) — prin separarea a trei parafine normale într-o experiență aparte, dar pe aceeași coloană. Compararea valorilor experimentale ale lui b cu da-

Scanned with OKEN Scanner

tele din literatura de specialitate constituie un bun control pentru prezența sau absența unor efecte perturbatoare. Aceeași exigență se recomandă și la utilizarea datelor din literatura de specialitate, deoarece din cauza erorilor amentite, relativ puține date din literatura de specialitate sînt reproductibile. Anexa IV cuprinde o parte din aceste date ; altele sînt publicate în bibliografia citată [220].

2.9.2. Identificarea componentelor cu ajutorul detectorilor specifici

Cuplarea coloanei cromatografice cu doi sau mai mulți detectori, dintre care unul este cît mai universal, iar ceilalți specifici (v. Cap. 3) pentru o anumită clasă de substanțe, este un mijloc foarte util pentru identificarea componentelor.

De exemplu, la analiza unui amestec de hidrocarburi și derivați halogenați se poate folosi un detector de ionizare cu flacără sau un catarometru (ca detector universal) și un detector cu captură de electroni (specific pentru derivații halogenați) ; se obțin două cromatograme de tipul celor din fig. 2.23, care permit imediat selectarea componentelor aparținînd celor două clase de combinații. Variind

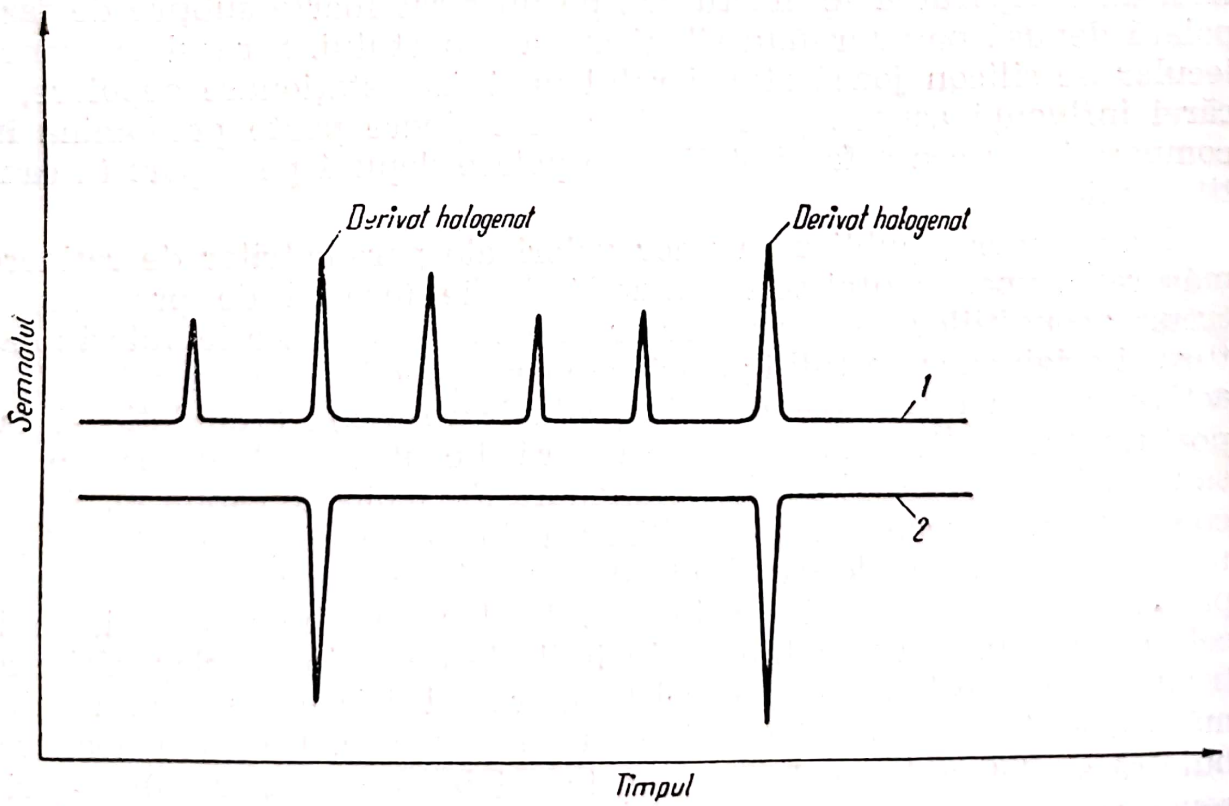


Fig. 2.23. Cromatograma unui amestec :
1 — obținută cu un detector universal; *2* — obținută cu un detector specific.

Scanned with OKEN Scanner

tensiunea de alimentare a detectorului cu captură de electroni, specificitatea lui poate fi modificată în funcţie de afinitatea electronică a componentelor probei, ceea ce permite identificarea sistematică a diferitelor grupe funcţionale. Efectuînd prima dată analiza la tensiunea minimă a detectorului, se decelează numai componentele cu afinitatea electronică maximă (derivaţi halogenaţi). Repetînd analizele la tensiuni din ce în ce mai ridicate, se identifică clasele de substanţe cu afinitate electronică din ce în ce mai scăzută (derivaţi oxigenaţi etc.).

Metoda cea mai sigură şi mai directă pentru identificarea componentelor din amestecuri complexe de substanţe se bazează pe combinarea cromatografiei în fază gazoasă cu spectrometria de masă. O fracţiune din amestecul eluent — component este introdusă, după ieşirea din coloană, în sursa de ioni a spectrometrului, în timp ce restul fazei mobile intră într-un detector obişnuit gaz — cromatografic. Se poate lucra în două variante : fie fixînd spectrometrul pe o anumită masă corespunzătoare componentelor urmărite [105, 106], fie parcurgînd foarte rapid (secunde sau fracţiuni de secundă) întregul spectru de mase pentru fiecare component separat [78]. Examinarea concomitentă a parametrilor de reţinere cromatografici cu spectrele de masă permite rezolvarea cu mare precizie a unor probleme complexe de analiză [147, 164].

Deoarece metoda necesită, însă, o aparatură scumpă, este greu accesibilă laboratoarelor obişnuite.

Spectroscopia în infraroşu combinată cu cromatografia în fază gazoasă poate fi, de asemenea, utilizată pentru analiza continuă a componentelor separate, prin parcurgerea rapidă a spectrului IR în timpul trecerii componentului prin cuva spectrometrului. Mai frecvent se utilizează în acest caz tehnica discontinuă de lucru : se colectează componentele separate, prin răcire sau sorbţie într-o trapă [113], şi ulterior se analizează cu ajutorul unei metode spectroscopice.

2.9.3. Identificarea prin analiza produşilor de piroliză

Descompunerea termică a unei substanţe în condiţii de lucru controlate şi analiza gaz-cromatografică a produşilor ei de descompunere este o metodă larg întrebuinţată în prezent pentru identificarea unei substanţe complexe. Această tehnică de lucru, numită cromatografie cu piroliză, se aplică mai ales la analiza combinaţiilor greu volatile şi deschide accesul cromatografiei în fază gazoasă la identificarea produşilor macromoleculari sintetici şi naturali.

Prin încălzirea puternică a probei în curentul de eluent, are loc ruperea legăturilor din moleculele excitate termic. Modul de descom-

Scanned with OKEN Scanner

punere termică poate fi considerat ca o caracteristică moleculară a substanței respective, care depinde de energia termică necesară desfacerii diferitelor legături. În urma reacțiilor între radicalii rezultați din piroliză, reacții a căror reproductibilitate depinde de condițiile

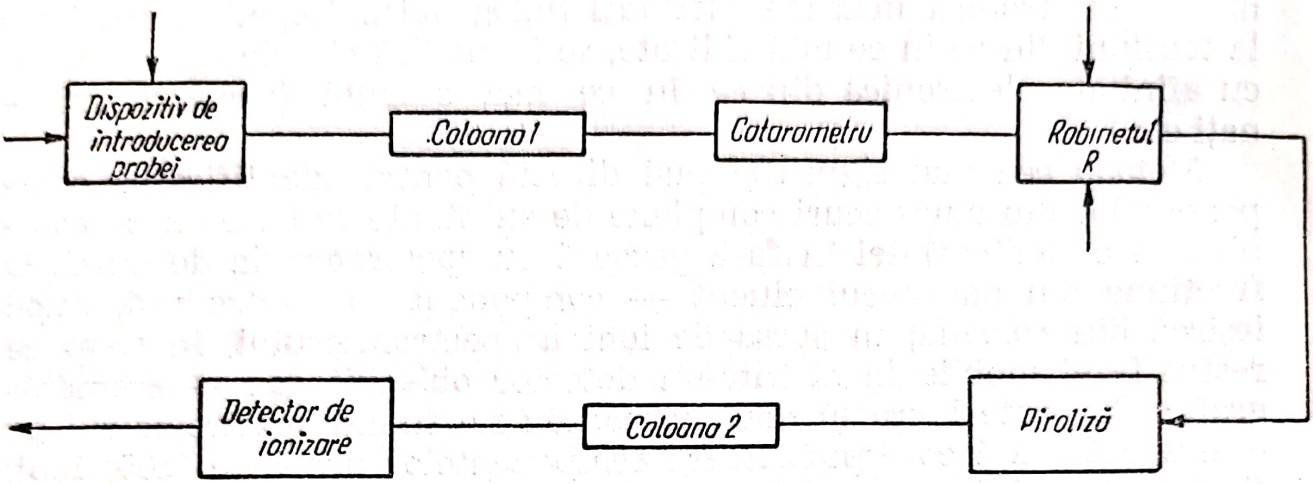


Fig. 2.24. Schema bloc a unei aparaturi de cromatografie cu piroliză.

de lucru, se formează un amestec de compuși mai simpli, care este purtat de eluent în coloana cromatografică și separat. Cromatograma obținută în acest fel poate fi considerată ca un „spectru de piroliză" caracteristic substanței analizate, așa cum spectrul de masă rezultat prin fragmentarea ionică a unei substanțe într-un spectrometru de masă este caracteristic pentru structura acesteia. Avantajul cromatografiei cu piroliză este, evident, simplitatea ei. Exemple de asemenea analize vor fi date în Cap. 4. Dacă proba de analizat este compusă la rîndul ei dintr-un amestec de substanțe, se poate proceda în modul indicat în fig. 2.24, [160]. Componentele probei sînt trecute prin coloana *1*, obținîndu-se cromatograma din fig. 2.25, *a*. Pentru a identifica componentul *i*, după ieșirea din detectorul de conductibilitate termică el este introdus de către curentul de eluent în unitatea de piroliză prin comutarea robinetului *R* pe durata de timp în care trece acest component prin robinet. În cea de a doua coloană, se separă produșii de piroliză ai componentului *i*, obținîndu-se cromatograma din fig. 2.25, *b*.

2.9.4. **Identificarea prin sorbție sau reacție selectivă**

Prin intercalarea, între dispozitivul de introducere a probei și coloana de separare, a unei scurte coloane umplută cu adsorbant sau absorbant specific unei anumite clase de substanțe, se pot elimina

Scanned with OKEN Scanner

componentele respective din probă. Folosind, de exemplu, sită moleculară 5 A se pot separa parafinele normale de izoparafine, prin reținerea primelor pe acest adsorbant. Vor dispare în acest fel din

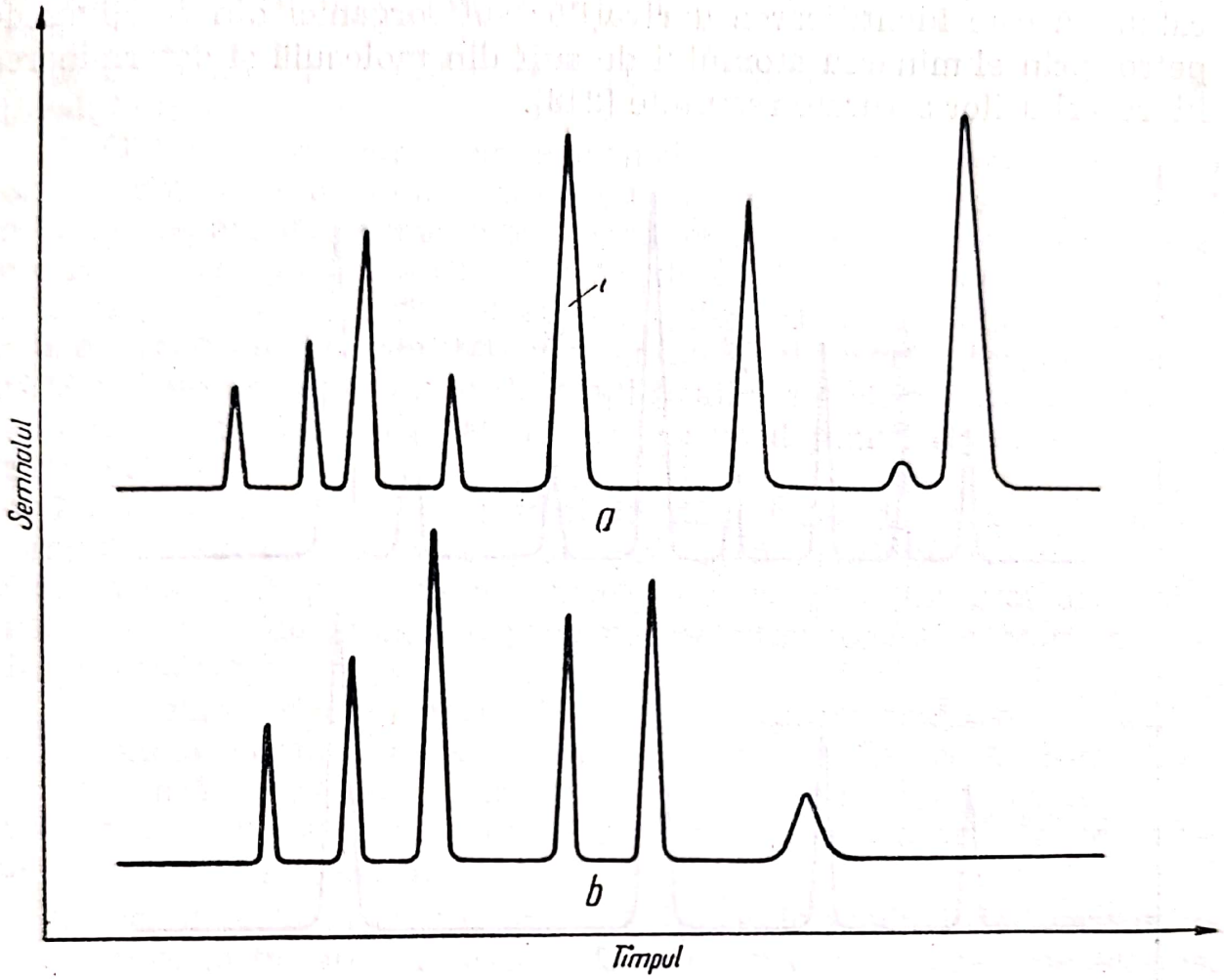


Fig. 2.25. Cromatograma unui amestec :
a — obținută pe coloana *1*; *b* — obținută pe coloana *2*, cu piroliza componentului *i*.

cromatograma inițială (fig. 2.26, *a*) picurile corespunzătoare hidrocarburilor normale (fig. 2,26, *b*). În mod analog pot fi îndepărtate olefinele prin absorbție cu perclorat de mercur, hidrocarburile aromatice și olefinele prin absorbție cu acid sulfuric etc.

În locul coloanei de sorbție se poate intercala un microreactor în care are loc transformarea chimică a componentelor dintr-o anumită clasă de substanțe (cromatografie cu reacție). Folosind, de exemplu, hidrogen ca eluent și un microreactor umplut cu un catalizator de hidrogenare, se pot identifica olefinele, aldehidele, cetonele, acizii organici, nitroderivații etc., deoarece în urma hidrogenării lor catalitice picurile respective dispar din cromatogramă și apar alte picuri corespunzătoare produșilor lor de hidrogenare. Parametrii de reți-

nere ai hidrocarburilor saturate rezultate în urma hidrogenării pot servi, la rîndul lor, pentru identificarea componentelor nesaturate.

O aplicaţie importantă a cromatografiei cu reacţie de hidrogenare catalitică este identificarea derivaţilor sulfoorganici din fracţiuni de petrol prin eliminarea atomului de sulf din moleculă şi determinarea hidrocarburilor saturate rezultate [248].

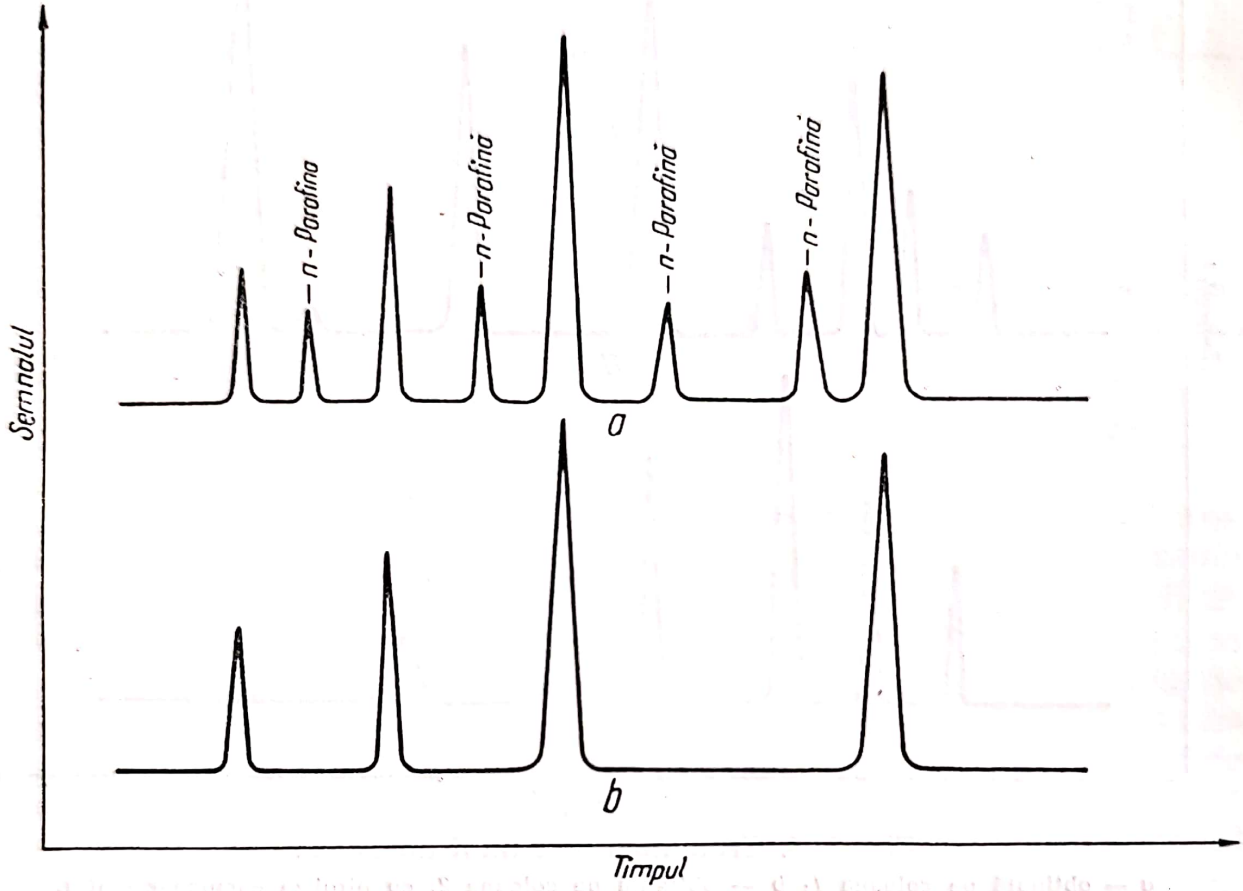


Fig. 2.26. Cromatograma unui amestec de parafine normale şi izoparafine :
a — obţinută în condiţii obişnuite; *b* — obţinută după reţinerea parafinelor normale pe sită moleculară 5A.

În afară de hidrogenare, se pot întrebuinţa şi alte reacţii selective [41]. În scopul eliminării unor anumiţi derivaţi, sau pentru transformarea unor substanţe în derivaţi mai volatili sau cu stabilitate chimică mai ridicată, reacţiile chimice adecvate pot fi efectuate, bineînţeles, direct pe probă înaintea introducerii acesteia în cromatograf [113]. Există în acest sens o varietate practic nelimitată de posibilităţi, în funcţie de proprietăţile chimice ale componentelor respective şi o descriere mai detaliată a lor ar depăşi cadrul metodelor cromatografice propriu-zise.

Scanned with OKEN Scanner

2.10. ANALIZA CANTITATIVĂ

În acest paragraf se va descrie modul în care se rezolvă cel de al doilea obiectiv al cromatografiei în fază gazoasă : analiza cantitativă.

Evaluarea rezultatelor unei analize cromatografice se face, în general, în trei etape :

1. Obținerea cromatogramei propriu-zise. Reproductibilitatea cu care se obține picul unui component este afectată de numeroase erori posibile, legate de elementele constructive ale cromatografului respectiv : erori datorite variațiilor de debit de eluent, erori introduse la dozarea probei, erori cauzate de reținerea ireversibilă în coloană a unei fracțiuni din cantitatea de component, erori introduse de caracteristicile detectorului și de amplificatoarele electrometrice (în cazul detectorilor de ionizare) sau de curentul punții (în cazul catarometrelor) etc.

2. Convertirea cromatogramei în date numerice privind analiza cantitativă ceea ce se reduce la măsurarea înălțimii sau ariei picurilor. Aceasta se poate face manual sau utilizînd integratoare automate. Operația de integrare propriu-zisă introduce alte erori în analiza cantitativă.

3. Corelarea datelor numerice obținute din cromatogramă, pentru a determina compoziția cantitativă a probei analizate. Această etapă se realizează cu metoda normării înălțimilor sau ariilor picurilor prin utilizarea unor standarde sau prin etalonarea aparaturii. În acest fel se introduc din nou erori.

Se vor discuta în continuare atît diferitele moduri de lucru utilizate curent în fiecare din aceste etape, cît și erorile legate de acestea.

2.10.1. Factorii care determină mărimea ariei picului

Cromatograma unui amestec reprezintă variația mărimii semnalului dat de un detector în timpul analizei (fig. 1.2). Se notează cu Γ_0 mărimea semnalului de fond (în mV sau A), dat de detector în absența componentelor de analizat și cu Γ_i semnalul înregistrat în prezența componentului i. Domeniul de liniaritate al detectorului este intervalul de concentrații c_i (g/ml sau mmol/ml) ale componentului i în eluent, măsurate la intrarea acestuia în detector, în care diferența $\Gamma_i - \Gamma_0 = \Delta\Gamma_i$ este proporțională cu c_i. În acest interval, aria A_i a picului componentului i este proporțională cu cantitatea w_i (în g sau mol) de component i dozat. Se definește sensibilitatea detectorului ca : $S_i = \Delta\Gamma_i / c_i$, sau ca raportul între diferența $\Delta\Gamma_i$ și cantitatea de component i care intră în detector în unitatea de timp (în s) — res-

Scanned with OKEN Scanner

pectiv fluxul de masă m_i (g/s sau mol/s) : $S_i' = \Delta\Gamma_i / m_i$. Notînd cu F_D debitul de eluent la ieşirea din coloană corectat pentru temperatura şi presiunea din detector, cele două definiţii se pot scrie :

$$S_i = \frac{\Delta\Gamma_i}{c_i} = \frac{\Delta\Gamma_i}{m_i} F_D = S_i' F_D . \qquad (2.206)$$

Înmulţind cu m_i şi integrînd în raport cu timpul, rezultă :

$$S_i \int_0^\infty m_i(t)\,dt = F_D \int_0^\infty \Delta\Gamma_i(t)\,dt = S_i w_i = A_i \quad (\text{în ml} \cdot \text{mV}). \qquad (2.207)$$

Inversul valorii sensibilităţii, $1/S_i = f_i$ (în g/ml · mV) este numeric egal cu cantitatea de component i (în g) care dă un pic de suprafaţă egală cu unitatea de arie (1 ml · mV). Factorul specific de corecţie, f_i, se exprimă adesea în unităţi molare : f_i^m (mmol/ml · mV) numindu-se în acest caz factor specific molar de corecţie. Valoarea f_i sau f_i^m depinde, în general, de natura componentului, de tipul de detector şi de condiţiile de lucru (debit de eluent, natura eluentului, temperatură, presiune, tensiune la detector etc.). Cu ajutorul factorului specific de corecţie se face normarea ariilor picurilor din cromatogramă — ceea ce constituie ultima etapă în analiza cantitativă, adică determinarea compoziţiei procentuale a amestecului de analizat.

Din relaţia (2.207) rezultă că aria A_i a unui pic al cromatogramei depinde în esenţă de doi factori : de sensibilitatea detectorului, S_i, şi de cantitatea de component, w_i, introdusă în coloană. Prin urmare, toţi factorii care influenţează sensibilitatea detectorului şi dozarea cantităţii de probă pot introduce erori în analiză.

Debitul de eluent, stabilit cu ajutorul unui ventil de reglare, este dependent de presiune şi de temperatură. O variaţie de 3 °C la temperatura ventilului poate introduce o variaţie de 1% a debitului de eluent şi deci o variaţie echivalentă a sensibităţii detectorului de conductibilitate termică. Detectorul de ionizare cu flacără este mult mai puţin sensibil la variaţii de debit ; totuşi, sensibilitatea lui poate varia cu acelaşi ordin de mărime dacă raportul eluent/hidrogen nu este reglat la valoarea lui optimă (v. 3.2). De asemenea, o modificare cu 1 °C a temperaturii coloanei poate produce o variaţie de cîteva procente în înălţimea sau aria unui pic.

Coloana poate fi o serioasă sursă de erori în analiza cantitativă, mai ales dacă amestecul de analizat conţine componente reactive, cu molecule mari sau grupe funcţionale labile, de exemplu reprezentanţi din clasa steroidelor [188]. În asemenea cazuri, pentru fiecare coloană este necesară etalonarea aparaturii, care trebuie de asemenea

Scanned with OKEN Scanner

periodic controlată. Deseori, înaintea introducerii în cromatograf, proba de analizat este pregătită pentru analiză sub forma unui amestec de derivați ai componentelor amestecului ; în astfel de cazuri se pot introduce erori mari dacă timpul afectat reacției cantitative nu este suficient sau dacă, din contră, este prea lung și atunci se pot petrece și reacții secundare de descompunere.

Dozarea și introducerea corectă a probei joacă un rol foarte important în analiza cantitativă. La introducerea probelor gazoase prin spălarea cu eluent a unui volum fix care conține gazul de analizat, orice variație de presiune sau de temperatură introduce fluctuații ale cantității de probă. Variații de presiune pot apare, de exemplu, dacă debitul gazului de analizat care spală volumul de probă este atît de mare încît are loc o strangulare a lui la ieșire, ceea ce produce o creștere a presiunii. În ce privește variația de temperatură, o fluctuație de 3 °C a temperaturii camerei introduce în analiză o eroare de circa 1%. În afară de fluctuațiile cantității de probă introdusă, care se elimină folosind metoda standardului intern sau a normării ariilor picurilor (v. în continuare), la introducerea probei cu seringa pot apare erori din cauza fracționării amestecului, dacă volatilitatea componentelor lui variază între limite largi. În cazul coloanelor capilare, dozarea probei are o însemnătate deosebită deoarece, introducîndu-se în coloană numai o fracțiune din cantitatea injectată, aceasta poate constitui o altă sursă de erori (v. 3.3.). La toate acestea se mai adaugă o condiție privind mărimea cantității de probă — care trebuie astfel aleasă, încît cantitatea de componente din probă să se încadreze, ca valoare, între limita de sensibilitate a detectorului și limitele domeniului lui de liniaritate. Lucrînd cu cantități extrem de mici de probă (în analiza urmelor), devin pregnante efectele de adsorbție reziduală pe suportul fazei staționare ; cu cantități prea mari de probă, neliniaritatea izotermei de repartiție accentuează asimetria picurilor și deci îngreuiază determinarea ariilor lor.

Evaporarea incompletă a probei este o altă sursă de erori, în timp ce o temperatură prea mare în evaporator poate cauza degradarea termică a componentelor.

Sensibilitatea detectorului poate avea, de asemenea, fluctuații. Sensibilitatea, și prin urmare și factorii specifici de corecție, depind în general de geometria detectorului și de parametrii lui funcționali (debit de eluent, temperatură, curent sau tensiune de alimentare etc., v. 3.3.). În special la detectorul cu conductibilitate termică, variațiile curentului de alimentare a detectorului produc mari variații ale sensibilității.

Inregistratorul poate fi, la rîndul lui, o însemnată sursă de erori, dacă sensibilitatea lui nu este bine reglată. Timpul lui de răspuns

Scanned with OKEN Scanner

trebuie să fie suficient de mic (maximum o secundă) pentru a urmări corect semnalul detectorului. De obicei, eroarea înregistratorului nu depășește ±0,1—0,2% din întreaga scală.

Dacă condițiile de lucru în timpul unei analize nu sînt riguros constante, atunci analizele cromatografice cu programare de temperatură sau de debit de eluent pot fi susceptibile la erori foarte mari.

2.10.2. Determinarea ariei unui pic cromatografic

Determinarea exactă a suprafeței unui pic necesită, în primul rînd, stabilirea exactă a liniei de fond sau de zero. De obicei, din cauza fluctuațiilor parametrilor de lucru ai aparaturii, linia de fond obținută pe înregistrator la sensibilitatea maximă a înregistratorului prezintă oscilații în timp (fig. 2.27).

Oscilațiile foarte rapide — „zgomotul de fond" — se datoresc detectorului, respectiv amplificatorului, iar variațiile lente — numite

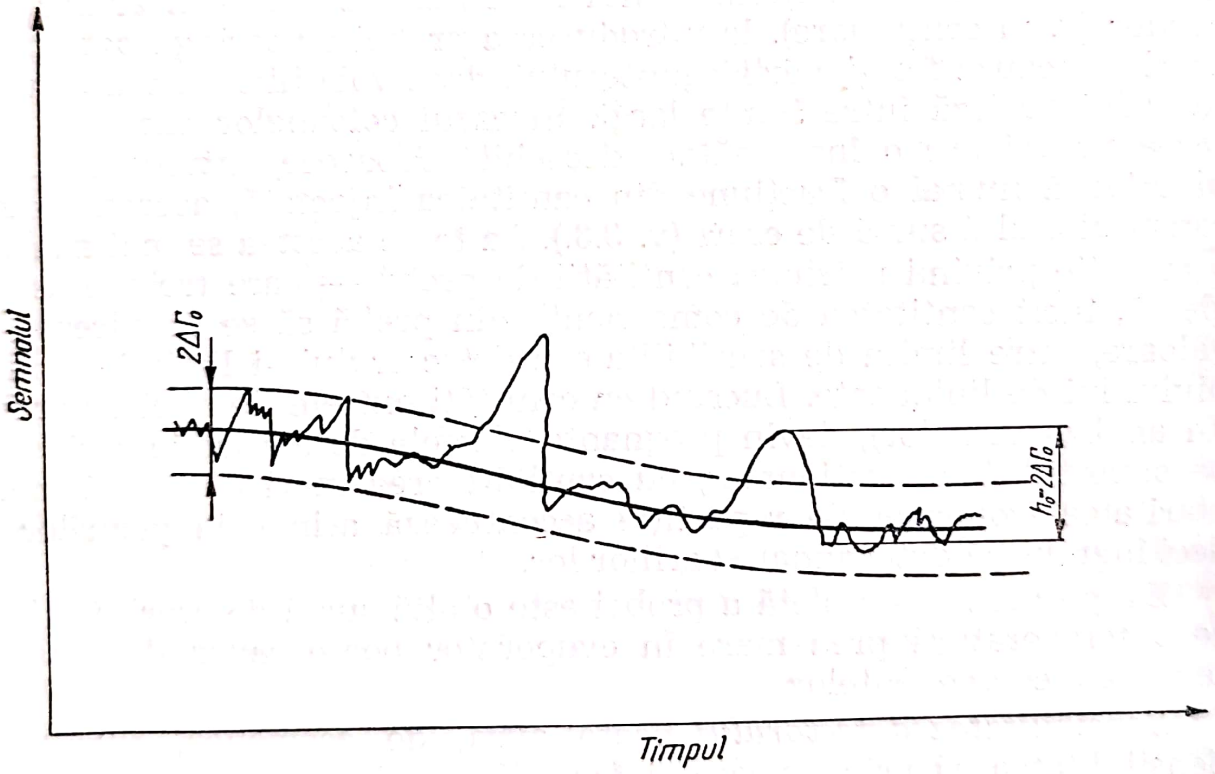


Fig. 2.27. „Driftul" și „zgomotul de fond" al liniei de zero.

„driftul" liniei de zero — se datoresc variațiilor de temperatură, debit etc. (v. 3.2). Dacă oscilațiile rapide ale semnalului de fond sînt de mărimea $\pm\Delta\Gamma_0$, atunci pentru a distinge un pic acesta trebuie să aibă o înălțime cel puțin egală cu lățimea benzii de zero, adică $h_0=2\Delta\Gamma_0$. În acest caz limită, eroarea relativă cu care se determină

Scanned with OKEN Scanner

aria picului este foarte mare (±50%). Cu cît înălțimea picului crește, efectul „zgomotului de fond" scade, în schimb persistă influența driftului, pregnantă mai ales în cazul picurilor late.

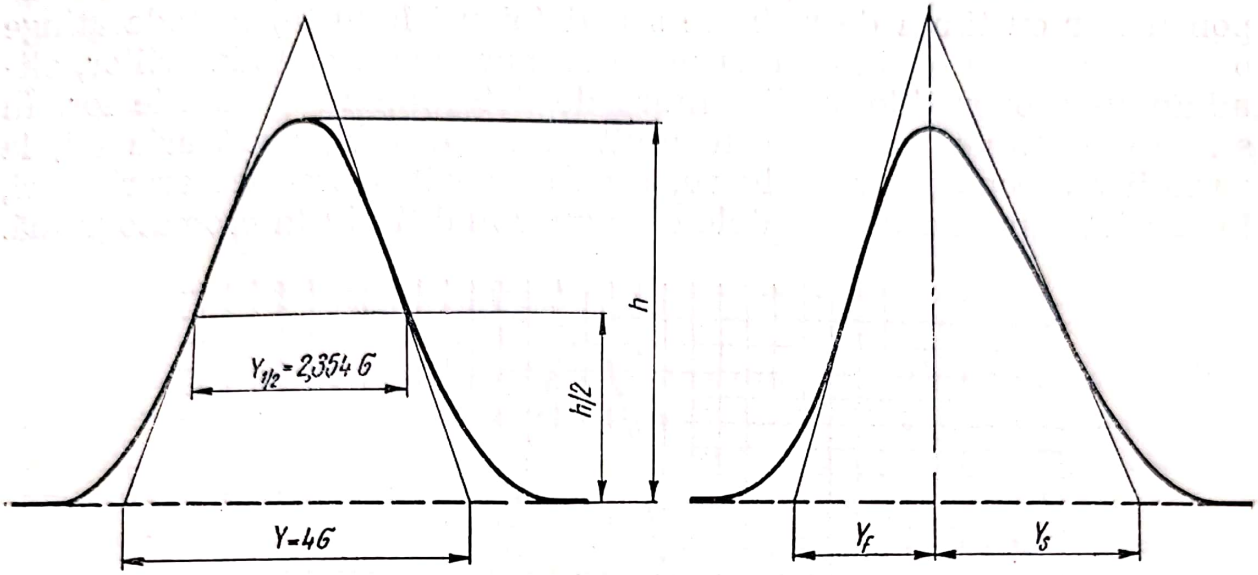


Fig. 2.28. Determinarea ariei unui pic cromatografic.

O dată stabilită linia de zero cu erorile respective, pentru determinarea ariei picurilor se poate alege una din următoarele metode :

Metoda produsului înălțimii cu lățimea picului (fig. 2.28). Este cel mai frecvent utilizată. Aria picului se calculează ca produs al înălțimii h a picului cu lățimea lui, $Y_{1/2}$, măsurată la jumătate din înălțime :

$$A_i = h_i Y_{1/2}. \tag{2.208}$$

Erorile relative de determinare sînt minime dacă viteza de deplasare a hîrtiei înregistratorului se alege astfel încît $h/Y_{1/2} \approx 3—5$. Precizia determinărilor se poate mări, de asemenea, dacă se ia lățimea picului la $^1/_4$ din înălțimea lui, iar în cazul unor picuri foarte ascuțite chiar la $^1/_{10}$ din înălțime [8].

Metoda triunghiului. Se ia ca arie a picului suprafața triunghiului format de linia de zero cu tangentele duse în punctele de inflexiune ale picului (fig. 2.28). O precizie mai mare a metodei se obține dacă în locul înălțimii triunghiului astfel format se ia înălțimea picului, h:

$$A_i = \frac{1}{2} Y_i h_i \tag{2.209}$$

Principalele erori se fac la trasarea tangentelor și la măsurarea lățimii picului la bază (v. și determinarea numărului de talere teoretice și a

rezoluției), astfel că metoda nu este suficient de exactă. Eroarea minimă se face în cazul picurilor late, cu $h/Y_{1/2} \approx 1$.

Metoda înălțimii. Deseori, ca parametru cantitativ de analiză se utilizează nu aria picului, ci înălțimea lui. În special, în cazul componentelor cu timpi de reținere scurți (picuri înguste) metoda atinge o precizie cu un ordin de mărime mai mare decît metoda ariilor, eliminîndu-se operațiile suplimentare de determinare și erorile lor. În schimb, înălțimea picului este mult mai sensibilă, decît aria lui, la variații ale condițiilor de lucru, ceea ce poate introduce erori mari, în special pentru componentele care apar mai tîrziu în cromatogramă.

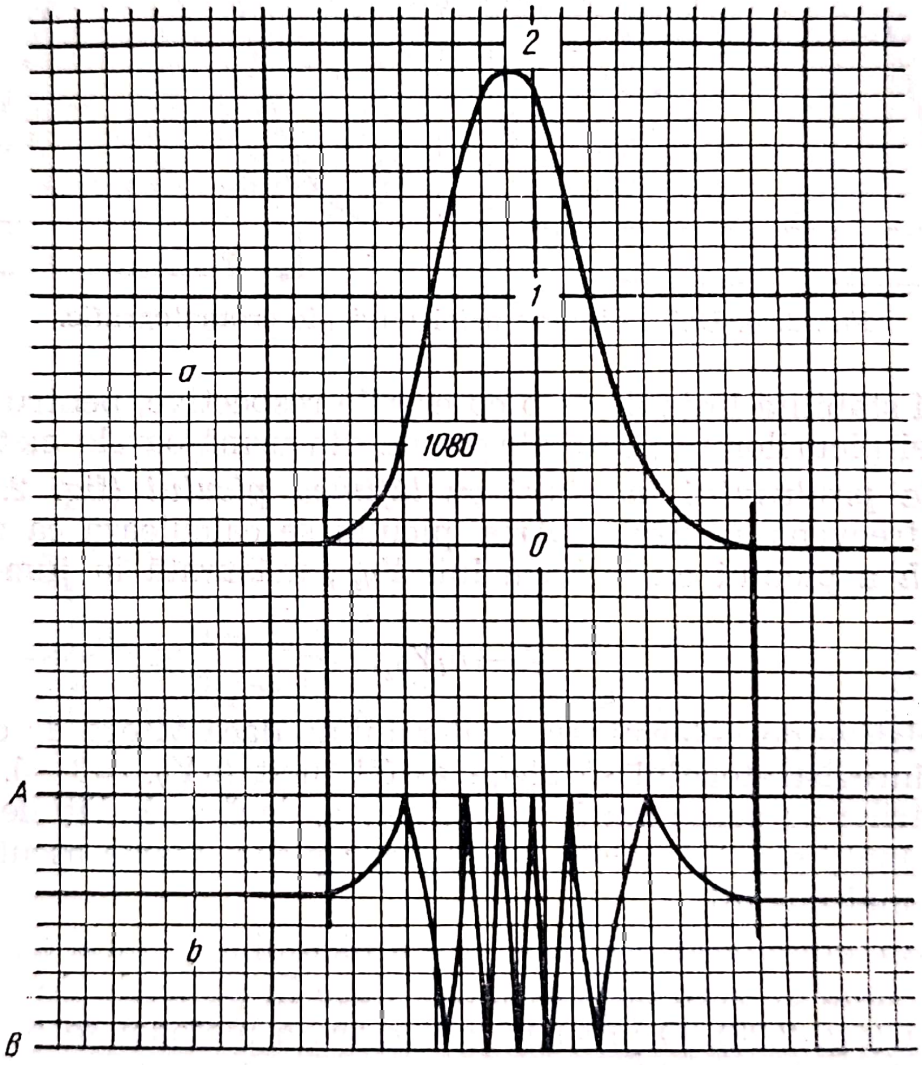


Fig. 2.29. Determinarea ariei unui pic prin integrare automată :
a — picul cromatografic diferențial; *b* — integrala ariei picului.

Metode perimetrice. Aria picului se poate măsura cu un planimetru sau se poate decupa picul din cromatogramă și cîntări hîrtia. Aceste procedee sînt avantajoase mai ales în cazul picurilor asimetrice. Ero-

Scanned with OKEN Scanner

rile se fac, de obicei, la urmărirea incorectă a perimetrului cu planimetrul, sau din cauza neuniformităţii densităţii (grosimii) hîrtiei — în cazul metodei cîntăririi. Pentru picuri cu arii de 50—100 cm² şi $h \geqslant 5$ cm, metoda produsului $h\,Y_{1/2}$ şi metoda planimetrului au aproximativ aceeaşi precizie, de circa 0,5% ; însă, pentru arii mai mici de 1—2 cm² metoda produsului este preferabilă.

Concentraţia componentului se calculează ca produs al ariei picului, exprimată în unităţi ml · mV, cu factorul de corecţie f_t, ceea ce necesită convertirea ariei A_i' determinată în unităţi cm², în aria A_t exprimată în ml · mV ; pentru aceasta se utilizează relaţia :

$$A_t\,[\text{ml} \cdot \text{mV}] = A_i'\,[\text{cm}^2]\,C_1 C_2 F_D \qquad (2.210)$$

unde C_1 este sensibilitatea înregistratorului (în mV/cm) ; C_2— inversul vitezei de deplasare a benzii înregistratorului (în min/cm) şi F_D — debitul de eluent la ieşirea din coloană, corectat la temperatura şi presiunea detectorului (ml/min).

Integrarea automată. Utilizarea integratoarelor este extrem de avantajoasă. În general, acestea se clasifică după diferite criterii. Ele pot fi electronice sau electromecanice. Pot fi cuplate direct pe semnalul detectorului, transformînd intensitatea acestuia într-un număr proporţional de impulsuri care, însumate în timp, reprezintă integrala curbei direct sub formă numerică (digitală) ; pot fi cuplate la înregistrator, obţinîndu-se un semnal analogic cu cromatograma (fig. 2.29). Integrala se înregistrează paralel cu cromatograma, sub forma unei curbe dată în fig. 2.29 ; un segment AB al acesteia reprezintă de exemplu 100 unităţi de arie. Integratoarele moderne pot corecta automat linia de zero, dacă aceasta prezintă un drift. Cele mai precise, însă şi foarte costisitoare, sînt integratoarele electronice digitale cuplate direct la semnalul detectorului. Aceastea au viteză de răspuns şi sensibilitate foarte mare, eliminînd erorile suplimentare introduse prin intermediul înregistratorului. Erorile relative introduse de astfel de integratoare nu depăşesc ±0,1%.

2.10.3. Determinarea concentraţiei procentuale a componentelor din probă

Metoda absolută. Dacă se utilizează un detector sensibil numai faţă de anumite componente ale probei, sau dacă interesează numai concentraţia unui anumit component i, atunci din cromatogramă se determină concentraţia procentuală X_i (în % greut.) cu relaţia :

$$X_i = \frac{A_i f_i}{w} 100 \quad [\%]. \qquad (2.211)$$

Scanned with OKEN Scanner

Factorii specifici de corecție, f_i, se determină prin etalonarea aparaturii, pentru care se măsoară ariile picurilor obținute cu cantități cunoscute de componente. Metoda este avantajoasă prin simplitatea ei, însă are și două dezavantaje : necesită dozarea reproductibilă a unor cantități w cunoscute de probă și menținerea constantă a parametrilor de lucru (debite, temperaturi, curent de alimentare a detectorului etc.), care pot afecta valoarea factorilor specifici de corecție. Din această cauză, reproductibilitatea valorilor X_i de la o analiză la alta poate fi relativ slabă.

Metoda normării ariilor. Dacă toate componentele probei sînt separate și detectate, atunci nu trebuie cunoscută cantitatea de probă dozată, iar variațiile condițiilor de lucru de la o analiză la alta nu deranjează, pentru că afectează în aceeași măsură toți factorii specifici de corecție ai componentelor. Cromatograma prezentînd n picuri cu ariile $A_1, A_2, \ldots$ corespunzătoare celor n componente, concentrația procentuală a unui component i este dată de relația :

$$X_i = \frac{f_i A_i}{\sum_{j=1}^{n} A_j f_j} 100 \quad [\%]. \tag{2.212}$$

Dacă sensibilitatea detectorului este aceeași în raport cu toate componentele probei (detector de conductibilitate termică utilizat cu hidrogen ca eluent pentru termenii superiori ai unei serii omologe), atunci X_i se determină foarte simplu :

$$X_i = \frac{A_i}{A} \quad [\%] \tag{2.213}$$

unde A este aria totală a picurilor, iar A_i este aria picului componentului i.

Metoda standardului intern. Pentru a evita erorile introduse de variația condițiilor de lucru și de dozarea nereproductibilă a probei, se adaugă amestecului de analizat o substanță de referință de concentrație cunoscută X_s (% greut.) ; în acest caz, concentrația procentuală a componentului i se calculează cu relația :

$$X_i = \frac{A_i f_i}{A_s f_s} X_s \quad [\% \text{ greut.}] \tag{2.214}$$

Pentru a asigura o precizie maximă a acestei metode, standardul trebuie să fie complet separat de celelalte componente, dar cu un timp de reținere apropiat de cel al componentului determinat și cu o înălțime, respectiv o arie, a picului cît mai apropiată de cea a componen-

Scanned with OKEN Scanner

tului. De asemenea, amestecul de analizat nu trebuie să conțină substanță standard.

Din cauza proceselor de fracționare care apar în timpul introducerii probei (de exemplu cu metoda divizorului de debit la coloane capilare) compoziția amestecului separat efectiv, nu este identică cu cea a amestecului inițial. Pentru ca aceasta să nu afecteze precizia analizei, se procedează în felul următor : se determină aproximativ compoziția amestecului, efectuînd o analiză ; se prepară și se analizează două amestecuri de compoziție cunoscută, cu concentrațiile componentelor puțin mai mici, respectiv ceva mai mari decît în amestecul de analizat. În final, prin interpolare între rezultatele analizelor celor două amestecuri cunoscute, se determină concentrațiile amestecului dat. Această metodă este aplicabilă, de asemenea, în analizele cantitative prin cromatografie cu programarea temperaturii sau debitului, caz în care factorii de răspuns ai detectorului pot varia simțitor cu temperatura.

O variantă a metodei standardului intern constă în următoarele : se măsoară aria A_i, a picului componentului necunoscut rezultat la analiza amestecului dat ; se efectuează apoi o a doua analiză asupra unui același volum de probă, dar care conține de data aceasta pe lîngă amestecul inițial de separat și o cantitate cunoscută din componentul i ; concentrația componentului i din proba de analizat, c_i (în g/ml), se calculează cu relația :

$$c_i = \frac{(1-a)\,\rho_i A_i}{A_i' - a A_i} \tag{2.215}$$

unde a este fracțiunea de amestec inițial dat din volumul total injectat la a doua analiză, ρ_i este densitatea componentului i și A_i' este aria picului componentului i obținut la a doua analiză. Metoda se recomandă atunci cînd între componentele amestecului pot apare interacțiuni care modifică sensibilitatea detectorului, față de sensibilitatea la etalonarea cu substanță pură.

Utilizarea metodei standardului intern are avantajul că nu necesită cunoașterea exactă a cantității de probă, ci doar a concentrației substanței standard. Precizia metodei este mare.

Raportul factorilor specifici de corecție,

$$f_{is} = \frac{f_i}{f_s} \tag{2.216}$$

numit factor relativ de răspuns, este, ca și reținerea relativă, o mărime care nu depinde de condițiile de lucru, evident dacă acestea nu variază între limite prea largi. Analog, raportul $f_i^m / f_s^m = f_{is}^m$ se numește *factor molar relativ de răspuns*.

Scanned with OKEN Scanner

Factorii relativi de răspuns pentru diferiți detectori se pot calcula dacă se cunosc parametrii de funcționare ai detectorului respectiv ; aceștia se determină empiric (v. 3.2). O serie de lucrări de specialitate cuprind valorile (tabelate) ale factorilor de răspuns pentru diverse tipuri de detectori. De obicei se ia ca substanță standard benzenul pentru care, prin definiție, $f_s = 100$. Utilizarea unor asemenea valori ale factorilor relativi trebuie însă făcută cu atenție, mai ales cînd este vorba de analize cantitative exacte, deoarece aceștia depind de unii parametri constructivi și de lucru ai detectorilor, variind de la un aparat la altul [54, 82]. De aceea, nu se dau aici asemenea tabele, etalonarea precisă a aparaturii fiind necesară în fiecare caz în parte.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

3

PRACTICA CROMATOGRAFIEI ÎN FAZĂ GAZOASĂ

3.1. COLOANE CROMATOGRAFICE

Elementele esențiale ale unui cromatograf sînt coloana de separare și detectorul. Rezolvarea unei probleme de analiză în condiții optime în ceea ce privește rezoluția și timpul de analiză, depinde de măsura în care coloana îndeplinește cerințele care decurg din considerațiile teoretice expuse în Cap. 2.

La confecționarea coloanei cromatografice pentru o problemă de separare dată, se va pleca totdeauna de la alegerea unei faze staționare care să asigure factorul de separare optim. Apoi, pe o coloană scurtă de tatonare se va stabili eficacitatea acesteia. În funcție de valorile obținute pentru reținerea relativă sau factorul de separare a componentelor ce urmează să fie separate și pentru înălțimea unui taler teoretic, se va dimensiona o coloană care să realizeze rezoluția dorită.

După modul de dispunere a fazei staționare, coloanele se împart în două categorii : coloane *cu umplutură* și coloane *„goale"* sau *„deschise"*, în care faza staționară este fixată pe peretele interior al coloanei. După diametrul interior, coloanele pot fi clasificate în coloane *obișnuite* ($\Phi_i \sim 2—8$ mm) și coloane *capilare* sau *înguste* ($\Phi_i < 2$ mm). Coloanele obișnuite sînt totdeauna umplute, iar cele goale sînt totdeauna capilare. Cele mai frecvent utilizate sînt coloanele cu umplutură cu un diametru interior de circa 4 mm și coloanele capilare goale cu diametrul interior de circa 0,25 mm.

3.1.1. Coloane cu umplutură

Umplutura. După alegerea suportului adecvat, are loc sortarea lui ținînd seama de diametrul interior al coloanei. Raportul între diametrul coloanei și cel al particulelor umpluturii este cuprins, în general, între 10 și 25. Pentru a se asigura o uniformitate maximă a granulației, se aleg fracțiunile sortate între două site cu diametrele ochiurilor cît mai apropiate : de exemplu 0,2 și 0,3 mm, pentru o coloană de 4—6 mm.

În unele cazuri este necesară *dezactivarea suportului* prin spălare cu acid clorhidric sau cu un hidroxid alcalin și silanizarea suprafeței. Se poate utiliza una din rețetele următoare :

1. Suportul se spală cu acid clorhidric concentrat, apoi cu apă distilată și metanol, după care se usucă la 110 °C. Se introduc apoi 50 g suport în 250 ml soluție 5% dimetil-diclorsilan în toluen. După 10 min se usucă la trompa de vid, se amestecă timp de 5 min în metanol, se filtrează și se usucă din nou la 110°C [239].

2. Suportul (Kiselgur) se spală cu acid clorhidric 0,3 n, se usucă la 110 °C și se introduce într-un curent de azot saturat cu dimetil-diclorsilan ; după aceasta se spală cu metanol și se usucă [118].

3. Suportul (Chromosorb) se tratează cu acid clorhidric 3 n timp de 2 h. Se filtrează și se spală cu apă deionizată, pînă la reacție neutră. Se usucă timp de 16 h la 110 °C. Silanizarea are loc în fază gazoasă, la temperatura camerei, utilizînd 6% greut. dimetil-diclorsilan. Suportul și agentul de silanizare sînt păstrate în două sticle separate, comunicante (timp de o oră). Suportul tratat se spală cu metanol [195].

4. Suportul se închide, împreună cu o cantitate de trimetil-clorsilan, într-o fiolă care se încălzește la o temperatură mai înaltă decît punctul de fierbere al $(CH_3)_3SiCl$, adică peste 57,3 °C ; după deschiderea fiolei, suportul se usucă la 150 °C, [146].

5. Se introduc 50 g suport într-un pahar și se acoperă cu apă distilată. Se adaugă 6 ml acid clorhidric concentrat, se amestecă și se filtrează. Se repetă operația de 5—6 ori pînă se obține un filtrat incolor. Suportul se usucă la 60 °C. Se agită apoi suportul în 400 ml soluție metanolică 0,5 n de KOH, timp de 15 min. Se filtrează și se spală cu metanol pînă la reacție neutră. Se usucă la 60 °C [104].

După dezactivarea suportului, urmează *impregnarea* lui. Pentru aceasta, faza staționară lichidă este întîi dizolvată într-un dizolvant volatil. În general se utilizează unul din următorii dizolvanți : eter etilic, eter de petrol, clorură de metilen, acetonă, cloroform, metanol, tetraclorură de carbon, etanol, metil-etil-cetonă, benzen, sau amestecuri din acești dizolvanți. Impregnarea propriu-zisă se poate face în diferite moduri :

Scanned with OKEN Scanner

Tehnica filtrării. Se acoperă suportul cu o soluție a fazei staționare, se amestecă, se filtrează și se usucă. De exemplu [104] : se dizolvă 0,52 g de fază staționară fluorosilicon QF în 100 ml metiletilcetonă la 25 °C ; se adaugă 16 g suport și se agită timp de 2 min, apoi se filtrează ; se usucă în aer la 60 °C și apoi în vid la 100 °C, pînă la greutate constantă. Cantitatea de fază staționară reținută pe suport se determină din diferența concentrației în soluția inițială și în cea filtrată.

Tehnica evaporării. Se cîntărește cantitatea necesară de fază staționară și se dizolvă în dizolvantul corespunzător. Cantitatea de dizolvant se stabilește astfel, încît suportul să fie complet acoperit cu soluție. Agitînd cu atenție, se evaporă dizolvantul pe o baie de apă și umplutura obținută se usucă în etuvă timp de cîteva ore. Pentru a evita sfărîmarea particulelor umpluturii prin agitare mecanică, se poate utiliza un filtru nuce ($\Phi = 150$ mm cu frită G 4) prin care trece de jos în sus un curent de azot uscat (100 l/h) ; în filtru nuce se toarnă amestecul suport-soluție de impregnat (50—250 g), asigurîndu-se astfel o amestecare foarte bună și o evaporare uniformă a dizolvantului. Încălzind treptat pîlnia, se poate accelera procesul de uscare [243].

Pentru separarea hidrocarburilor greu volatile (pînă la C_{45}), se folosesc cu succes faze staționare solide, ca oxidul de aluminiu tratat cu hidroxid de sodiu [229]. Un asemenea adsorbant se prepară în felul următor : se încălzește alumina (care are o suprafață relativ mică : 100—125 m^2/g) timp de 12 h la 400 °C ; se dizolvă cantitatea necesară de hidroxid de sodiu (20—40% din greutatea aluminei) într-o cantitate de apă suficientă pentru a acoperi suportul ; se amestecă bine și se evaporă apa, apoi se continuă încălzirea treptat pînă la 400 °C. Suportul rezultat se sortează cu site corespunzătoare. Alumina se poate trata și cu alte substanțe, de exmplu cu săruri minerale [24].

Pentru separarea unor substanțe puternic polare (apă, acizi grași, alcooli) se poate prepara o umplutură eficace prin impregnarea acidului tereftalic (suport) cu o fază staționară polară [189]. Pentru aceasta, la o soluție de 200 g carbonat de sodiu în 4 l apă se adaugă, treptat și agitînd continuu, 200 g acid tereftalic. Se acidulează cu acid clorhidric 10%, agitînd în continuare, iar precipitatul alb format se filtrează la trompa de vid și se spală cu apă. După ce se usucă la 120 °C timp de 15 h, suportul obținut se sortează la dimensiunea de 30—60 mesh și se usucă la 200 °C timp de 5 h ; apoi se introduce într-o soluție de fază staționară lichidă (15% polietilenglicol în cloroform) și se încălzește, agitînd cu atenție, pînă la evaporarea dizolvantului.

Coloana. Se confecționează, în general, din tuburi de cupru, alamă, oțel inoxidabil, aluminiu, nichel, sticlă, cuarț sau materiale plastice (teflon). Coloanele metalice au avantajul că prezintă o bună rezistență mecanică, asigură un transfer termic rapid și se prelucrează

Scanned with OKEN Scanner

mecanic ușor ; în schimb, pereții lor pot prezenta efecte catalitice la temperaturi mai înalte pentru anumite clase de substanțe. Coloanele din sticlă sau cuarț sînt chimic mai inerte, în special după silanizarea suprafeței lor interioare prin spălare cu o soluție 1% dimetil-diclorsilan în cloroform.

Coloanele pot fi drepte, în formă de U, sau de spirală. Primele două tipuri sînt mai ușor de umplut uniform și deci mai eficace. Umplerea lor se face prin introducerea umpluturii în porțiuni mici. Tasarea ei se efectuează prin lovire sau cu ajutorul unui vibrator. Coloanele în formă de spirală se umplu înainte de a se îndoi tubul, dacă sînt metalice, sau după îndoirea tubului, dacă sînt din sticlă. În ultimul caz, capătul de ieșire al coloanei se leagă la o pompă de vid sau se împinge umplutura prin coloană, cu ajutorul unei presiuni de gaz. Umplerea uniformă și cît mai densă a coloanei, fără canale sau spații moarte, mărește eficacitatea separării, dar mărește totodată și rezistența la trecerea eluentului. Capetele coloanei se protejează cu un dop de vată de sticlă (care se poate silaniza pentru a-i mări inerția chimică), sau cu o țesătură metalică deasă.

Înainte de întrebuințare, umplutura trebuie *îmbătrînită* (în cromatografia gaz-lichid), respectiv *activată* (în cromatografia gaz-solid). Acest tratament poate fi făcut fie înainte, fie după introducerea ei în coloană. În acest din urmă caz, prin coloana deconectată de detector se trece eluentul la o temperatură cu 5—10 °C peste temperatura maximă de lucru, timp de 3—24 h, respectiv se activează coloana trecînd prin ea un curent de gaz inert — azot, argon — timp de 5—10 h la o temperatură corespunzătoare (v. 2.8). După această operație, coloana poate fi conectată în circuitul cromatografului.

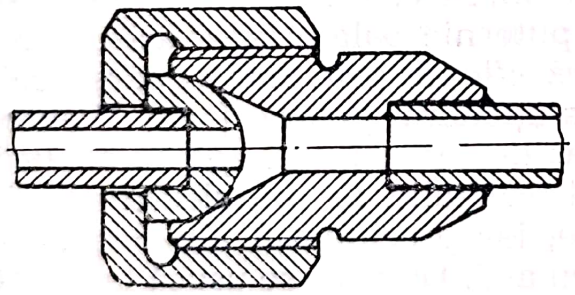


Fig. 3.1. Racord cu con metalic.

O atenție deosebită trebuie acordată asigurării etanșeității legăturilor coloanei în circuitul cromatografului. Aceste legături se fac prin racorduri cu filet prevăzute cu garnituri corespunzătoare temperaturii de lucru sau, pur și simplu, prin racorduri cu conuri metalice de tipul celui reprezentat în fig. 3.1.

Lungimea totală a coloanei poate varia de la cîțiva zeci de centimetri pînă la zeci de metri. Cele mai frecvent utilizate sînt coloanele de 0,5—3 m, lungime care corespunde unui număr de 300—3 000 talere teoretice, în funcție de calitatea umpluturii. Din cauza creșterii presiunii de intrare a gazului, este puțin avantajos să se lucreze cu lun-

Scanned with OKEN Scanner

gimi mai mari de circa 10 m. Dacă problema de separare necesită un număr mult mai mare de talere teoretice, se impune utilizarea coloanelor capilare.

3.1.2. Coloane capilare

Utilizarea coloanelor capilare implică respectarea cu stricteţe a unor cerinţe privind confecţionarea şi conectarea lor în circuitul eluentului, pentru a se obţine eficacitatea scontată. Motivul pentru care coloanele capilare nu şi-au găsit încă o răspîndire mai largă, în comparaţie cu coloanele obişnuite cu umplutură, rezidă tocmai în dificultăţile pe care le ridică din punct de vedere constructiv şi în ceea ce priveşte tehnica de lucru.

Materialele din care se pot confecţiona coloanele capilare sînt, de obicei, cele amintite pentru coloanele obişnuite.

Dintre coloanele capilare *metalice*, cel mai uşor de confecţionat în laborator sînt cele din cupru, prin trefilare treptată pornind de la tuburi cu diametru exterior mai mic de 3 mm şi diametru interior de 0,5—1 mm. După înmuierea tubului, acesta se trage printr-o filieră prevăzută cu inele de oţel de diferite dimensiuni, astfel că la fiecare trecere printr-un inel diametrul tubului se micşorează cu 0,1 mm. Se pot obţine în acest fel capilare pînă la 50 m lungime cu $\Phi_i \sim 0{,}2$—$0{,}3$ mm. Un dezavantaj al capilarelor de cupru este oxidarea lor uşoară şi depunerea unor granule mici de oxid de cupru în interiorul tubului, care pot provoca strangulări sau chiar astuparea coloanei. Pentru degresarea suprafeţei interioare, coloana se spală succesiv cu următorii dizolvanţi : acetonă, eter, ester de petrol, benzen. Dizolvantul respectiv este împins prin coloană cu ajutorul unui curent de gaz inert (azot), fig. 3.2. Pentru îndepărtarea urmelor de oxid de cupru, coloana se spală cu o soluţie de amoniac, apoi cu apă distilată, alcool şi eter ; se păstrează închisă la ambele capete. În mod asemănător se confecţionează şi coloanele capilare din aluminiu. Capilarele din oţel inoxidabil, care sînt cele mai recomandate, se confecţionează numai industrial.

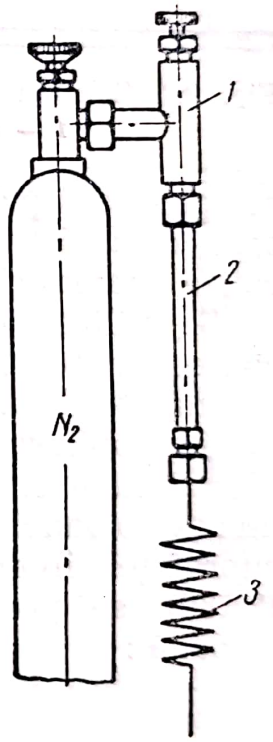


Fig. 3.2. Dispozitiv pentru spălarea coloanelor capilare cu dizolvant sub presiune :
1 — robinet cu ac; *2* — tub cu lichid de spălare; *3* — capilară.

Coloanele capilare *din sticlă* sînt foarte mult întrebuinţate datorită inerţiei lor chimice şi aderenţei bune a fazei staţionare pe suprafaţa

lor interioară. Un dispozitiv de tras capilare, cu ajutorul căruia se pot confecționa coloane de sute de metri, a fost conceput de Desty [42]. Un tub de sticlă, cu pereți groși și cu un diametru de cîțiva mm, este trecut cu viteză constantă printr-o zonă încălzită ghidat de către două perechi de tamburi care se rotesc cu viteză diferită (fig. 3.3). Capilara

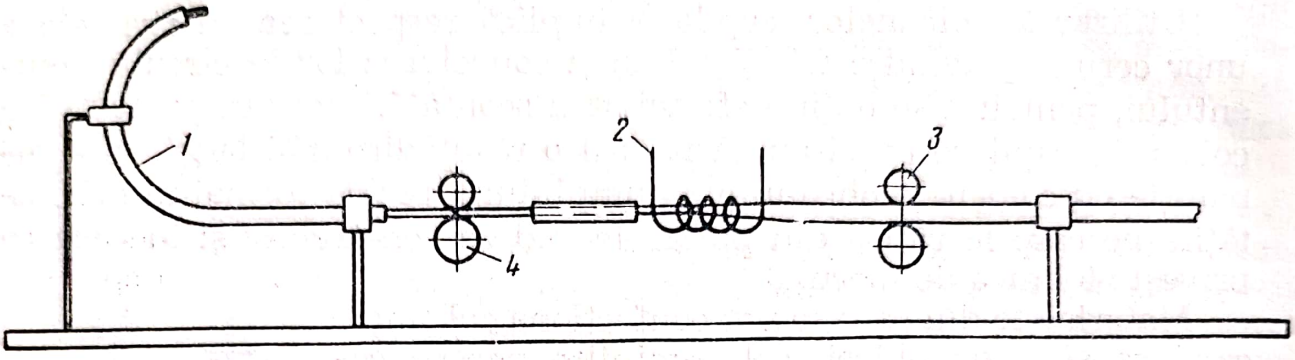


Fig. 3.3. Schema aparaturii pentru confecționarea capilarelor de sticlă [47] :
1 — tub curbat încălzit ; *2* — zonă încălzită ; *3, 4* — tamburi.

se spiralează prin introducerea ei într-un tub curbat încălzit. Diametrul coloanei capilare se stabilește în funcție de raportul vitezelor de rotire a tamburilor.

Se utilizează, de asemenea, coloane din materiale plastice (nailon) confecționate în industria de fire sintetice.

Înainte de a se depune faza staționară pe pereții interiori ai coloanei, capilara trebuie controlată din punct de vedere al calității hidrodinamice. Căderea de presiune de-a lungul coloanei și performanța coloanei depind de uniformitatea ei, de gradul de curățire al suprafeței interioare și de eventuale strangulări. Utilizînd relația (2.189), se poate scrie expresia debitului de eluent la ieșirea din coloană :

$$F_0 = \frac{\pi r_0^4}{16} \frac{(p_i^2 - p_0^2)\, d_0}{p_0 L} \quad [\text{ml/min}] \tag{3.1}$$

Cu această relație se poate determina așa-numitul diametru hidrodinamic al coloanei $d_{hidr} = d_0$, care pentru $p_0 = 1$, este :

$$d_{hidr} = a \sqrt[4]{\frac{F_0 L}{p_i^2 - 1}} \tag{3.2}$$

unde a este o constantă care depinde de temperatură și de natura gazului, avînd următoarele valori la 20 °C, [134] :

— pentru hidrogen 0,08801
— pentru azot 0,10384
— pentru aer 0,1082
— pentru heliu 0,1084
— pentru bioxid de carbon 0,1026
— pentru argon 0,1176

Scanned with OKEN Scanner

Diametrul hidrodinamic fiind funcție de căderea de presiune, caracterizează calitatea coloanei capilare din punct de vedere hidrodinamic. Pe de altă parte, din volumul coloanei capilare $V_M = F_0 t_M = \pi r_0^2 L$ se poate determina diametrul real (geometric) :

$$d_{geom} = \sqrt{\frac{4V_M}{\pi L}} = 1{,}121 \sqrt{\frac{V_M}{L}} \quad [\text{mm}] \tag{3.3}$$

Practic, pentru aceasta se injectează o probă de metan sau hidrogen în eluentul de debit F_0, măsurat la ieșirea din coloană, și se determină timpul de apariție t_M și volumul V_M, menținînd presiunea de intrare p_i constantă. Calitatea coloanei capilare din punct de vedere hidrodinamic este evaluată de raportul :

$$\varphi = \frac{d_{hidr}}{d_{geom}} = 0{,}886\, a \sqrt[4]{\frac{F_0 L^3}{V_M^2 (p_i^2 - 1)}}. \tag{3.4}$$

Pentru o capilară ideală, $\varphi = 1$.

Depunerea fazei staționare pe pereții interiori ai capilarei. Este cea mai importantă operație și trebuie să asigure un film uniform de fază staționară. Metoda cea mai des folosită în prezent în acest scop este trecerea prin capilară, cu viteză constantă, a unui dop de soluție (0,1—20%) de fază staționară într-un dizolvant corespunzător. Pe suprafața interioară a capilarei se depune un film de fază staționară, a cărui grosime și uniformitate depind de condițiile de lucru : diametrul interior al capilarei, viteza liniară a dopului, concentrația și viscozitatea soluției, temperatura și polaritatea acesteia.

Dizolvantul și faza staționară trebuie să fie miscibile în orice proporție, iar polaritatea dizolvantului trebuie aleasă în funcție de natura suprafeței capilarei și a fazei staționare, astfel încît tensiunea de interfață lichid-solid să fie mai mare decît tensiunea superficială a soluției. În aceste condiții se asigură o aderență bună și uniformă a fazei staționare. În caz contrar, se pot forma mici picături de fază staționară pe pereții capilarei, ceea ce micșorează simțitor eficacitatea acesteia. Un asemenea exemplu negativ îl constituie utilizarea β,β′-oxidipropionitrilului în capilare de cupru. Din acest punct de vedere, sticla este mai avantajoasă decît metalele.

Dizolvanții indicați pentru depunerea fazei staționare dintr-un dop de soluție purtat prin coloană sînt : eterul de petrol, hexanul, cloroformul și benzenul.

O altă condiție pentru realizarea unui film uniform de fază staționară se referă la viteza de deplasare a dopului de lichid, care trebuie să fie constantă și suficient de mică (~2 cm/s). Pentru aceasta,

Scanned with OKEN Scanner

temperatura capilarei și debitul de gaz care împinge dopul prin coloană trebuie să fie constante. Grosimea d_L a filmului depus variază liniar cu viteza dopului de soluție (fig. 3.4), dacă aceasta este mai mare de 5 mm/s pentru capilare cu $d_0 = 0{,}5$ mm, respectiv mai mare de 20 mm/s pentru capilare cu $d_0 = 0{,}2$ mm, [134].

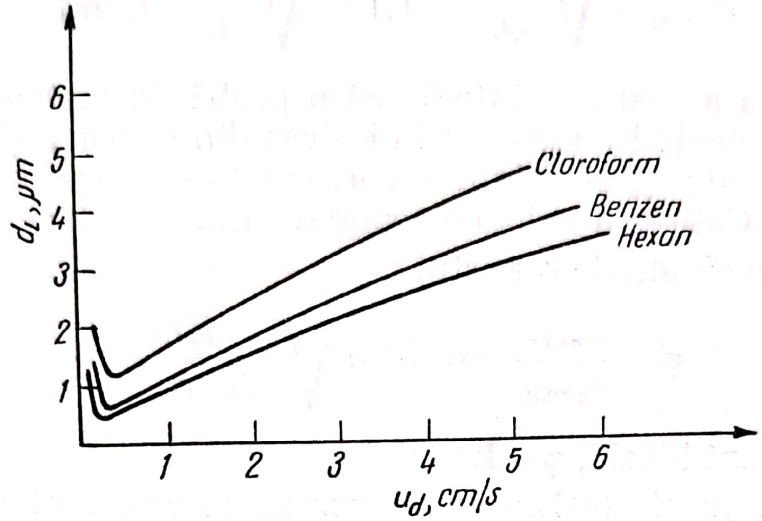


Fig. 3.4. Grosimea filmului de fază staționară, în funcție de viteza liniară a dopului de soluție pentru o coloană capilară cu $d_0 = 0{,}5$ mm [134].

Practic, stabilirea debitului necesar de gaz se poate face cu ajutorul unui robinet cu ac, legat la reductorul rezervorului de gaz sau, mai bine, utilizîndu-se un mic electrolizor răcit cu gheață [134] care furnizează o cantitate de $H_2 + O_2$ proporțională cu intensitatea curentului de alimentare (fig. 3.5). Recent, s-a publicat [162] și o altă tehnică de lucru, care asigură deplasarea dopului de lichid în coloană cu viteză riguros constantă.

Volumul necesar de soluție de fază staționară este :

$$V = \frac{314}{c} L d_L d_0 \quad [\text{mm}^3] \tag{3.5}$$

unde :

L este lungimea coloanei, în m ;
d_0 — diametrul coloanei capilare, în mm ;
d_L — grosimea fazei lichide, în mm× ;
c — concentrația fazei staționare în dizolvant, în % vol.

În tubul capilar de legătură (din material plastic transparent) dintre rezervorul de gaz și coloana capilară aflată în termostat (fig. 3.5) se introduce cu o seringă o cantitate aproape dublă celei cores-

Scanned with OKEN Scanner

punzătoare volumului necesar de soluție calculat cu relația (3.5). Un tub transparent de aceeași grosime se conectează la capătul de ieșire al coloanei capilare. Măsurînd, în tuburile de plastic transparente, lungimea inițială l_i a dopului de soluție și lungimea l_f după ieșirea din

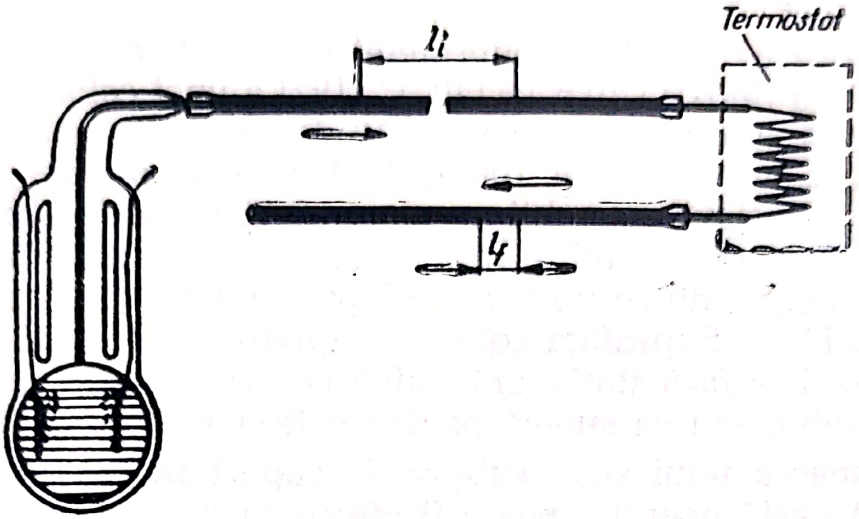


Fig. 3.5. Dispozitiv pentru depunerea fazei staționare în coloană, cu metoda dopului de soluție [134].

coloană, se calculează grosimea filmului de fază staționară lichidă d_L (în μm), cu formula :

$$d_L = \frac{(l_i - l_f)\, d_i^2\, c}{400L - d_0} \qquad (3.6)$$

unde diferența $(l_i - l_f)$ se exprimă în mm, iar d_i este diametrul interior al tuburilor transparente de legătură, în mm. După ieșirea dopului de lichid din coloană, se continuă spălarea ei cu același debit de gaz timp de cîteva ore. După aceea, se ridică temperatura foarte încet (0,5 grd/min) pînă la circa 20 °C peste temperatura de lucru a coloanei. În funcție de presiunea de vapori a fazei lichide la această temperatură, se continuă spălarea cu gaz timp de 1—24 h. După o astfel de îmbătrînire, coloana este gata pentru a fi cuplată în cromatograf.

Un dezavantaj general al coloanelor capilare cu pereți interiori acoperiți, fără un tratament prealabil, cu fază staționară lichidă este slaba aderență a filmului de fază staționară, fapt care micșorează uniformitatea lui și provoacă o scădere în timp a eficacității coloanei. Aderența filmului este cu atît mai slabă, cu cît polaritatea lui este mai ridicată. La aceasta se mai adaugă, în cazul coloanelor metalice, efectele de adsorbție a componentelor mai polare prin filmul subțire

Scanned with OKEN Scanner

de lichid. Din acest motiv, majoritatea aplicațiilor cu coloane capilare acoperite cu fază staționară lichidă, au fost efectuate la separarea hidrocarburilor.

Pentru a mări uniformitatea și aderența fazei staționare și pentru a lărgi sfera de aplicabilitate a coloanelor capilare, se poate proceda în două moduri :

1. Modificarea chimică a suprafeței interioare a coloanei capilare. Prin încălzirea timp de 70 h la 170 °C [192] a unei coloane capilare de sticlă umplută cu o soluție apoasă 17% de amoniac, închisă la ambele capete, sau, timp de 8 h la 100 °C [26] a unei coloane cu o soluție apoasă 10% de NaOH, se obține o suprafață poroasă, uniformă, core are proprietățile silicagelului. În mod analog, se poate trata o coloană de alumină obținîndu-se un strat subțire de oxid de aluminiu puternic aderent [201]. Suprafața coloanei capilare astfel modificată poate servi ea însăși ca fază staționară solidă pentru separări prin cromatografie gaz-solid, sau ca suport pentru o fază staționară lichidă.

2. Depunerea unui strat subțire de suport pe pereții interiori ai capilarei. Această operație poate fi efectuată prin umplerea capilarei cu o suspensie a suportului respectiv, închiderea unui capăt al coloanei și evaporarea lichidului introducînd treptat capilara, începînd cu capătul ei deschis, într-un cuptor [97, 99]. Cu această tehnică s-a preparat, de exemplu, o coloană de 30 m lungime și 0,5 mm diametru interior : s-a umplut capilara, sub presiune de 100 atm azot, cu o suspensie de sterchamol (20 g) fin dispersat (granulație circa 1 μm obținută prin sedimentare în apă) și impregnat cu scalan, în 50 ml bromură de metilen și 50 ml tetraclorură de carbon. După evaporare, pe pereții capilarei a rămas o cantitate de 36 mg sterchamol și 4 mg scalan pe metru de coloană.

Aderența suportului este cu atît mai bună, cu cît granulația lui este mai mică. Lichidul dispersant trebuie să fie suficient de volatil pentru a nu se evapora și faza lichidă staționară, dar, în același timp, suficient de vîscos și dens pentru a se obține o suspensie stabilă.

În principiu, se pot confecționa coloane capilare cu „strat solid“ folosind orice tip de suport sau adsorbant (sită moleculară, negru de fum grafitat, silicagel etc.) ca atare sau impregnat cu o fază staționară lichidă. Aceasta lărgește considerabil domeniul de aplicabilitate a coloanelor capilare, atît în cromatografia gaz-solid, cît și în cea gaz-lichid, pentru substanțe polare și nepolare. Suprafața mare a „stratului solid“ și aderența lui puternică asigură o eficacitate ridicată a coloanei.

Dispozitivul din fig. 3.3 poate servi și pentru confecționarea unor capilare cu „strat solid“ poros [81]. Pe axul tubului inițial de sticlă se introduce o sîrmă care ajunge pînă în zona încălzită a dispozitivului

Scanned with OKEN Scanner

și care este fixă. Tubul se umple cu materialul care urmează să fie depus în coloana capilară (fig. 3.6). Grosimea stratului care va rămîne depus pe pereții capilarei după trefilarea ei prin tamburul al doilea, va fi determinată de grosimea sîrmei.

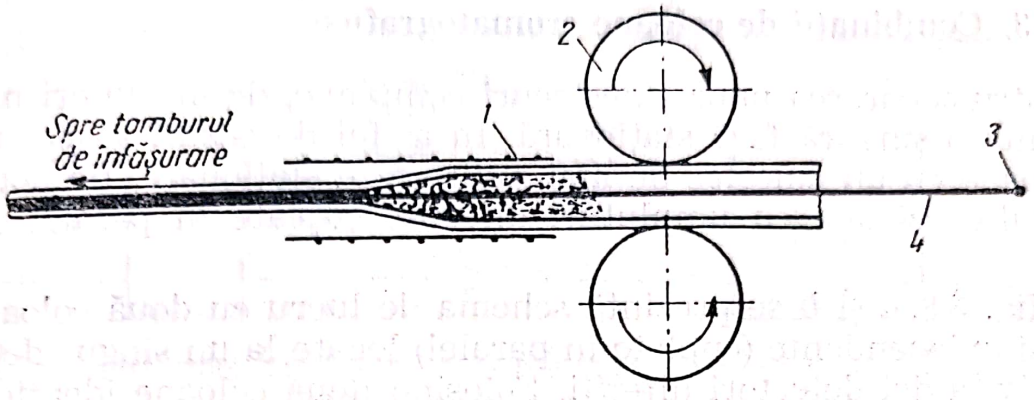


Fig. 3.6. Dispozitiv pentru confecționarea coloanelor capilare cu „strat solid" [81]:
1 — cuptor; *2* — tambur; *3* — punct de fixare; *4* — sîrmă tungsten (∅0,3 mm).

O metodă simplă și elegantă de depunere a unui strat de grosime aproape moleculară de cărbune, perfect aderent pe capilare de sticlă (Pyrex), constă în trecerea unui curent de azot saturat cu clorură de metilen prin coloană, închiderea acesteia la ambele capete și introducerea ei într-un cuptor încălzit la 550 °C, [83]. Prin descompunerea CH_2Cl_2, rezultă carbon depus într-un strat de circa 0,001 μm grosime și acid clorhidric care se elimină prin spălare cu un curent de azot. Coloana astfel tratată, spre deosebire de coloanele simple, poate fi impregnată și cu faze lichide polare (polipropilenglicol — „Ucon").

În afară de coloanele capilare „goale" sau „deschise", despre care a fost vorba mai înainte, se pot confecționa și coloane capilare umplute. Acestea sînt, însă, mai greu de obținut și de operat (au o cădere mare de presiune) și sînt mai puțin utilizate, astfel că nu se vor descrie în detaliu aici [46].

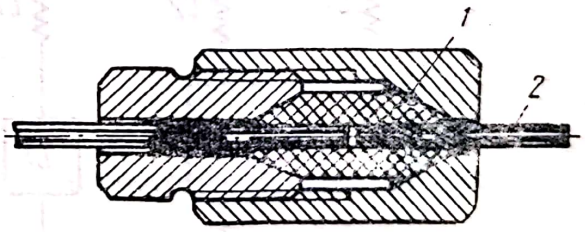


Fig. 3.7. Piese de racord pentru coloane capilare:
1 — teflon; *2* — capilară.

La conectarea coloanelor capilare în circuitul cromatografului, se cere o atenție deosebită la etanșarea perfectă a punctelor de conexiune și evitarea formării unor volume moarte care pot contracara eficacitatea ridicată de separare prin reamestecarea componentelor. Foarte utilă s-a dovedit a fi racordarea cu ajutorul unor piese de legătură de tipul celor din fig. 3.7.

Scanned with OKEN Scanner

Cu toate că cromatografia cu coloane capilare cere o oarecare experiență și îndemînare practică, efortul depus în acest sens este răsplătit cu prisosință de performanțele ridicate care pot fi atinse cu coloane capilare.

3.1.3. Combinații de coloane cromatografice

Pentru separarea unor amestecuri complexe, de multe ori nu este suficientă o singură fază staționară. În astfel de cazuri se pot utiliza fie coloane cu un amestec de mai multe faze staționare, fie două sau mai multe coloane cu umpluturi diferite, cuplate în paralel sau în serie.

În fig. 3.8, *a* și *b* se prezintă schema de lucru cu două coloane diferite și independente (cuplate în paralel) legate la un singur detector, respectiv la doi detectori diferiți. Folosind două coloane identice, dar intercalînd între una din ele și dispozitivul de introducere a probei un microreactor *R*, se poate utiliza aceeași schemă (fig. 3.8, *c*) pentru identificarea componentelor prin metoda cromatografiei cu reacție (v. 2.9).

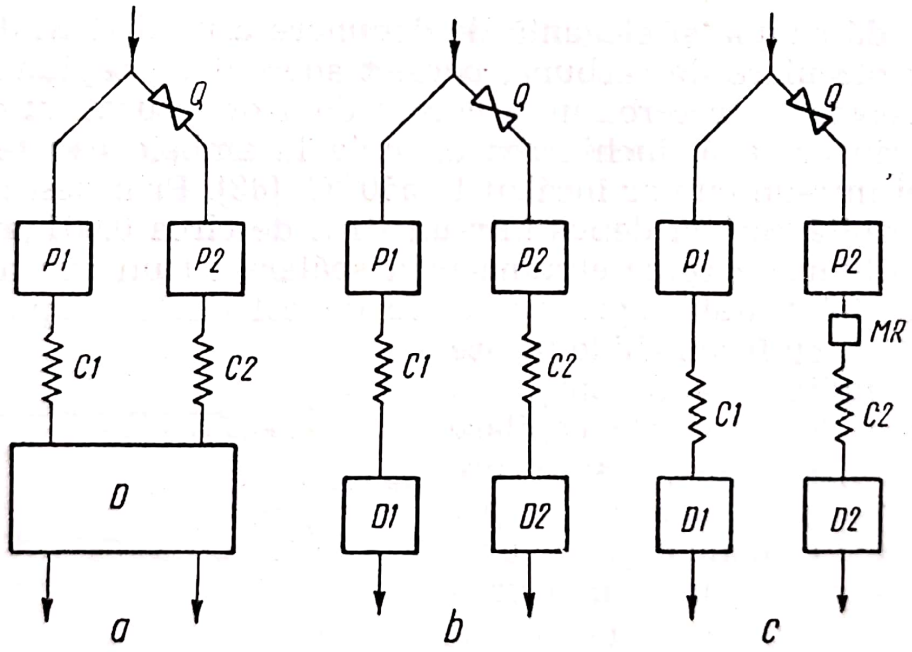


Fig. 3.8. Schema unei aparaturi gaz-cromatografice, cu două coloane independente :

***a* — cu un detector; *b* — cu doi detectori; *c* — cu microreactor; Q — ventil de reglare; *P1, P2* — dispozitive de introducere a probei; *C1, C2* — coloane cromatografice; *D1, D2* — detectori; MR — microreactor.**

Pentru a separa componente cu puncte de fierbere foarte diferite, se pot întrebuința combinații de două sau mai multe coloane diferite legate în serie. Cu ajutorul unui montaj ca cel din fig. 3.9, analizele pot fi efectuate fie numai pe coloana *C1*, fie pe coloana dublă *C1*+*C2*,

Scanned with OKEN Scanner

[181]. În fig. 3.10 se prezintă o schemă cu patru coloane diferite, care pot fi cuplate în trei moduri : $C1+C3+C4$, $C1+C3$ și $C1+C2$, [19].

O altă posibilitate este cuplarea a două coloane diferite în paralel, cu un singur, respectiv cu doi detectori [23, 186] (fig. 3.11, *a*, respec-

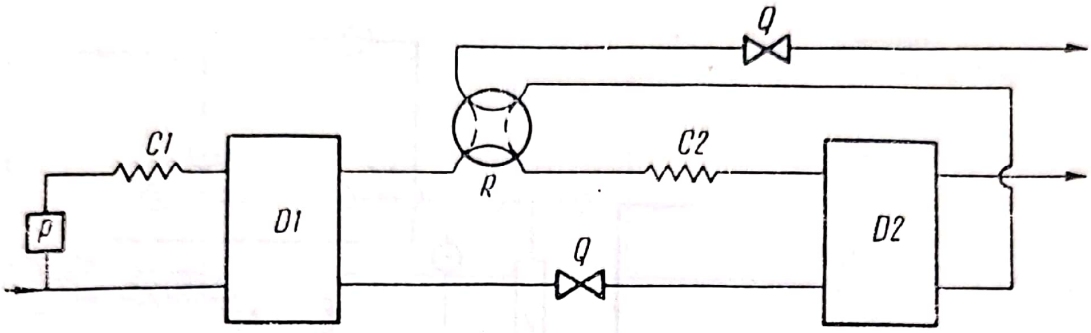


Fig. 3.9. Schema unei aparaturi gaz-cromatografice cu două coloane cuplate în serie [161] :
R — robinet cu patru căi.

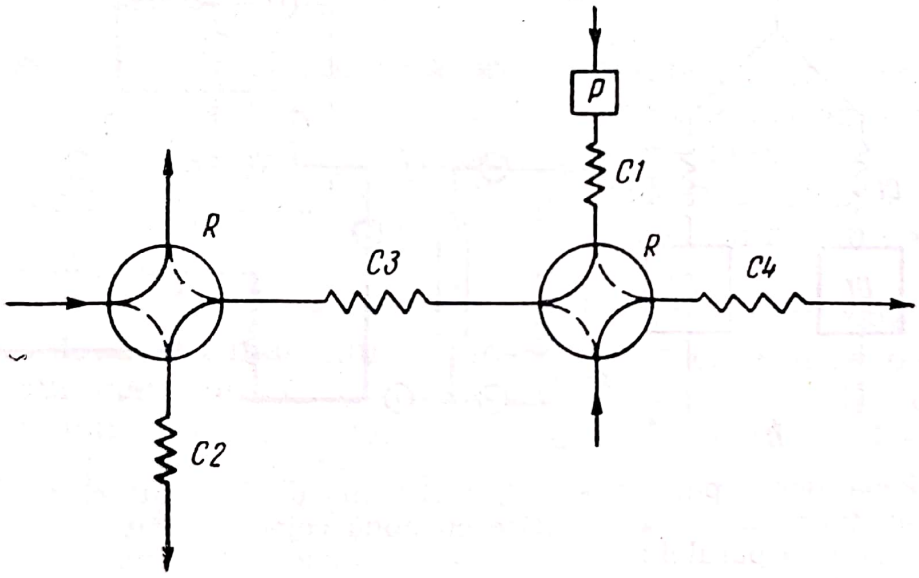


Fig. 3.10. Schema unei aparaturi gaz-cromatografice cu patru coloane [16].

tiv *b*). Cu varianta din fig. 3.11, *a*, se poate analiza, de exemplu, amestecul $O_2+N_2+CO_2$, prin separarea oxigenului și azotului pe sită moleculară 5A (*C*1), care reține, însă, ireversibil bioxidul de carbon și separarea O_2+N_2 de bioxidul de carbon, pe cărbune activ (*C*2). Pe cromatogramă vor apare atunci 4 vîrfuri : O_2+N_2, O_2, N_2 și CO_2. Varianta din fig. 3.11, *b* poate fi utilizată pentru analiza calitativă cu ajutorul a două faze staționare diferite.

Posibilități multiple, în ceea ce privește realizarea unor montaje cu combinații de mai multe coloane, le oferă utilizarea microventile-

Scanned with OKEN Scanner

lor cu membrană (v. 3.3). Un exemplu în acest sens îl oferă schema (fig. 3.12) unei aparaturi pentru analiza gazelor de ardere (O_2, N_2, CH_4, CO, CO_2) cu două coloane diferite [206]. Cu microventilele în poziția (a), se face separarea bioxidului de carbon de O_2+N_2+CO+

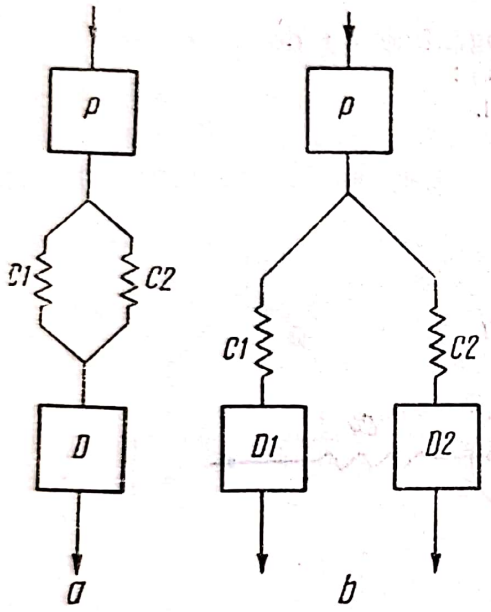


Fig. 3.11. Schema unei aparaturi gaz-cromatografice cu două coloane legate în paralel : *a* — cu un detector; *b* — cu doi detectori.

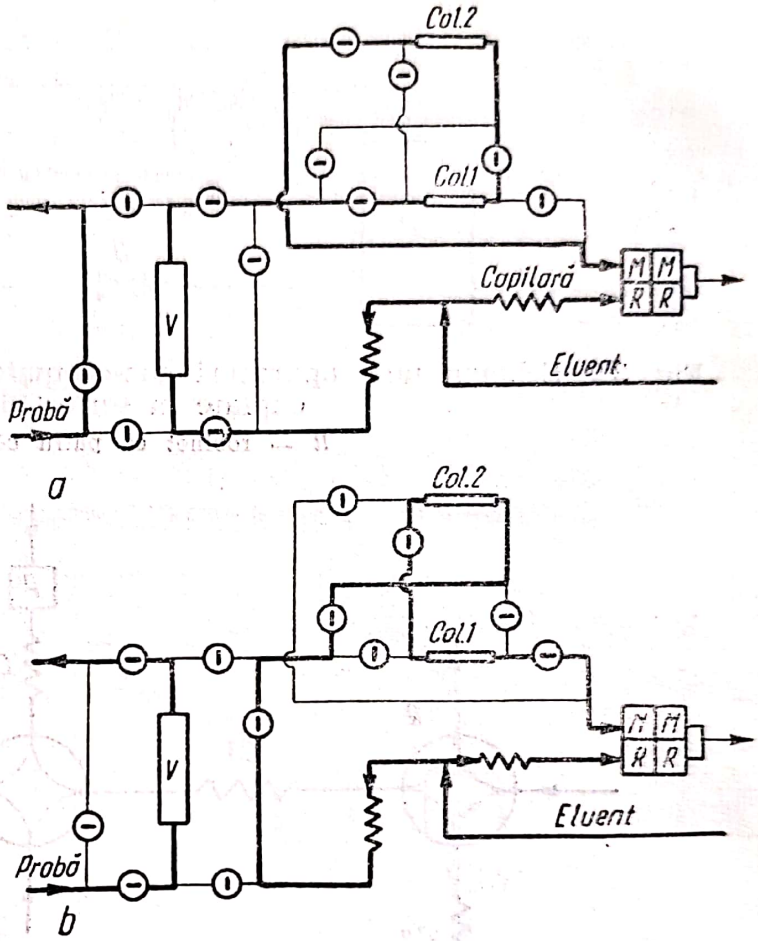


Fig. 3.12. Schema unei aparaturi gaz-cromatografice cu două coloane, pentru analiza gazelor de ardere.

$+CH_4$, în coloana C1 umplută cu cărbune activ. Prin comutarea microventilelor în poziția (*b*), în momentul în care în coloana C1 a mai rămas numai bioxidul de carbon, se evită introducerea lui în coloana C2 umplută cu sită moleculară 5A pe care acesta se adsoarbe ireversibil ; în același timp, are loc și umplerea volumului de probă cu o nouă cantitate de probă, care se va introduce în coloană în momentul recomutării microventilelor în poziția (*a*). Avantajul acestei scheme constă în ușurința cu care se pretează la automatizare (v. 4.2) și în faptul că, spre deosebire de schema din fig. 3.11, *a*, nu se epuizează

Scanned with OKEN Scanner

coloana de sită moleculară și, de asemenea, nu apar mai multe picuri decît numărul componentelor conținute în amestec.

De multe ori, la separarea unui amestec de substanțe interesează numai componentele volatile, care ies primele din coloana cromatografică. În asemenea cazuri, componentele grele, cu timpi de reținere

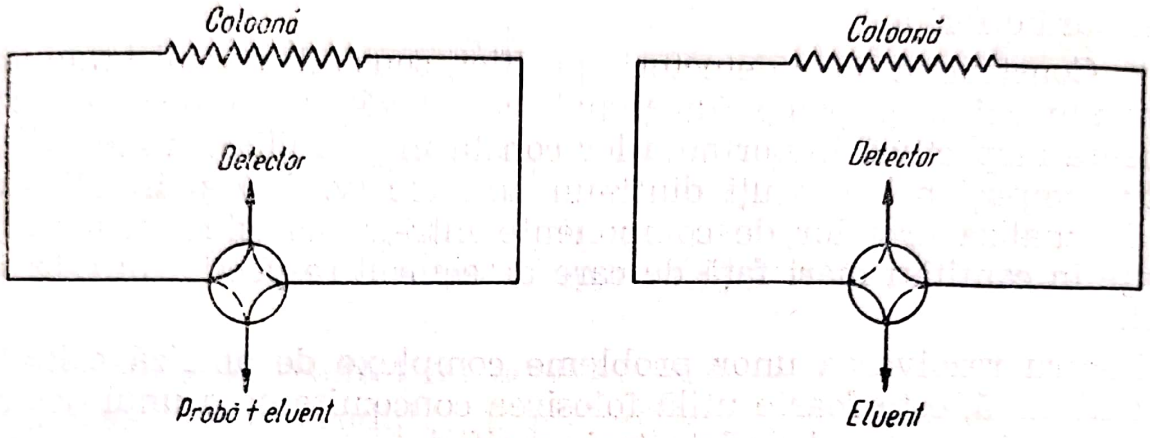


Fig. 3.13. Schema de lucru cu posibilitatea inversării direcției de curgere a elementului.

foarte mari, pot perturba analiza prin acumularea lor în coloană, dacă analizele se repetă la intervale scurte de timp. Acest dezavantaj poate fi înlăturat prin inversarea direcției de curgere a eluentului („backflashing") după ce componentele ușoare au ieșit din coloană. Inversarea direcției eluentului se efectuează cu ajutorul unui robinet cu patru căi (fig. 3.13).

Metoda inversării direcției eluentului poate fi utilizată și în combinație cu două sau mai multe coloane diferite, ceea ce permite realizarea unui mare număr de variante de lucru [59]. Un exemplu îl oferă, din nou, analiza gazelor de ardere. În locul unei singure coloane (fig. 3.13), se leagă în serie o coloană cu cărbune și una cu sită moleculară. După analiza oxigenului, azotului, metanului și oxidului de carbon, se inversează direcția de curgere a eluentului, analizîndu-se bioxidul de carbon înainte ca acesta să intre și să fie reținut ireversibil în coloana cu sită moleculară.

3.2. DETECTORI

3.2.1. Caracteristici generale

Alături de coloana cromatografică de separare, detectorul constituie cel mai important element al unui cromatograf de gaze.

La baza unei metode de detecție poate sta, în principiu, orice proprietate care deosebește componenta de detectat, de eluent. Dezvoltarea metodelor de detecție a avut loc în două direcții opuse :

1. Construcţia unor detectori universali, sensibili la cît mai multe componente ale amestecului de separat. Aceşti detectori sînt nespecifici, însă cuplaţi cu o coloană care separă toate componentele probei, sînt deosebit de eficace. Valoarea lor constă în posibilitatea de a efectua analiza completă a unui amestec multicomponent de substanţe de natură diferită.

2. Construcţia unor detectori specifici, sensibili numai la anumite elemente chimice, grupe funcţionale sau legături chimice din componenta respectivă. Importanţa lor constă în posibilitatea identificării unor compuşi necunoscuţi dintr-un amestec (v. 2.9) şi în utilizarea lor la analiza urmelor de componente într-un amestec cu alte substanţe în cantităţi mari faţă de care detectorul respectiv nu este sensibil.

Pentru rezolvarea unor probleme complexe de analiză calitativă şi cantitativă, este foarte utilă folosirea concomitentă a unui detector universal şi a mai multor detectori specifici.

Principalele caracteristici ale unui detector sînt următoarele:

Sensibilitatea. Aceasta trebuie să fie cît mai mare, pe de o parte pentru ca detectorul să fie apt la analiza unor substanţe prezente în cantităţi foarte mici în amestecul dat şi pe de altă parte pentru a se putea lucra în condiţii de maximă eficacitate a coloanei de separare, cu cantităţi cît mai mici de probă.

Viteza de răspuns. Constanta de timp a detectorului trebuie să fie suficient de mică, încît să permită urmărirea fidelă a variaţiei concentraţiei componentelor în eluent, la ieşirea din coloană. Valoarea constantei de timp a unui detector este determinată de viteza de răspuns a traductorului (elementul sensibil al detectorului) şi a amplificatorului, precum şi de viteza cu care se spală volumul detectorului. O constantă de timp de circa 1 s (care corespunde vitezei de răspuns a majorităţii înregistratoarelor) este în general mulţumitoare. Volumul mort al detectorului trebuie să fie aproximativ de ordinul de mărime al volumului unui taler teoretic pentru a nu se produce reamestecarea componentelor în detector.

Liniaritatea. Înainte de a intra în detector, componentele suferă diluări de zeci şi de sute de ori prin amestecarea probei cu eluentul. Prin urmare sensibilitatea detectorului trebuie să rămînă constantă într-un domeniu larg de concentraţii, care să ajungă pînă la concentraţia de 1—10% a componentului în eluent în momentul intrării în detector.

Stabilitatea. Atît stabilitatea liniei de fond, cît şi reproductibilitatea semnalului, trebuie să fie cît mai puţin afectate de variaţiile parametrilor de lucru (temperatură, debit, presiune, vibraţii etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Simplitatea etalonării. Analiza cantitativă este avantajată mult dacă semnalul unui detector variază direct proporțional cu mărimea unui parametru prin care se caracterizează componentele (de exemplu masa, numărul atomilor de carbon sau de halogeni din moleculă) deoarece aceasta permite calcularea factorilor de răspuns ai unei game largi de substanțe, pe baza datelor de etalonare cu o singură componentă. De asemenea, este bine ca factorii de răspuns specifici ai detectorului să fie cît mai puțin sensibili la variații ale parametrilor de lucru — din același considerent privind simplitatea etalonării.

Simplitatea și costul. O manipulare cît mai ușoară și un preț redus al aparaturii sînt factori care contribuie și ei la ascendența cromatografiei în fază gazoasă asupra altor metode fizico-chimice de analiză.

Este greu de realizat un detector care să îndeplinească, concomitent, toate aceste condiții ; în prezent nu se dispune de un detector ideal. Din marea varietate de detectori construiți pînă în prezent, se disting totuși cîteva tipuri care îndeplinesc în mare măsură condițiile enumerate.

Majoritatea detectorilor indică concentrația componentei în eluent în momentul intrării în detector, (fig. 3.14, *a*). În afară de acești detectori *diferențiali,* s-au construit și detectori *integrali,* care indică cantitatea de component intrat în detector pînă în momentul t al analizei (fig. 3.14, *b*).

Caracterizarea sensibilității unui detector cu relația (2.206) nu este suficientă, dacă nu se precizează în același timp și limita lui de sensibilitate. Mărirea amplificării semnalului este însoțită și de creșterea mărimii $\pm\Delta\Gamma_0$ a oscilațiilor liniei de zero (v. fig. 2.27). Se definește ca limită de sensibilitate a detectorului, concentrația minimă de substanță în eluent, Q_0 (în g/ml), la care se obține un pic de înălțime $2\Delta\Gamma_0$:

$$Q_0 = \frac{2\Delta\Gamma_0}{S_t} \quad [\text{g/ml}] \tag{3.7}$$

respectiv, cantitatea minimă de component care, intrînd într-o secundă în detector, dă un semnal de $2\Delta\Gamma_0$ mV :

$$Q_0' = \frac{2\Delta\Gamma_0}{S_t'} \quad [\text{g/s}] \tag{3.8}$$

Deși prin mărirea amplificării, sensibilitatea S_t crește, limita de sensibilitate a detectorului rămîne aceeași deoarece crește și valoarea $\Delta\Gamma_0$ — ceea ce demonstrează necesitatea introducerii acestui parametru pentru caracterizarea unui detector.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru determinarea sensibilității unui detector s-a propus următoarea metodă [169, 175, 262] : într-un vas de volum constant, cu agitare magnetică, spălat de eluent cu debitul F se introduce o can-

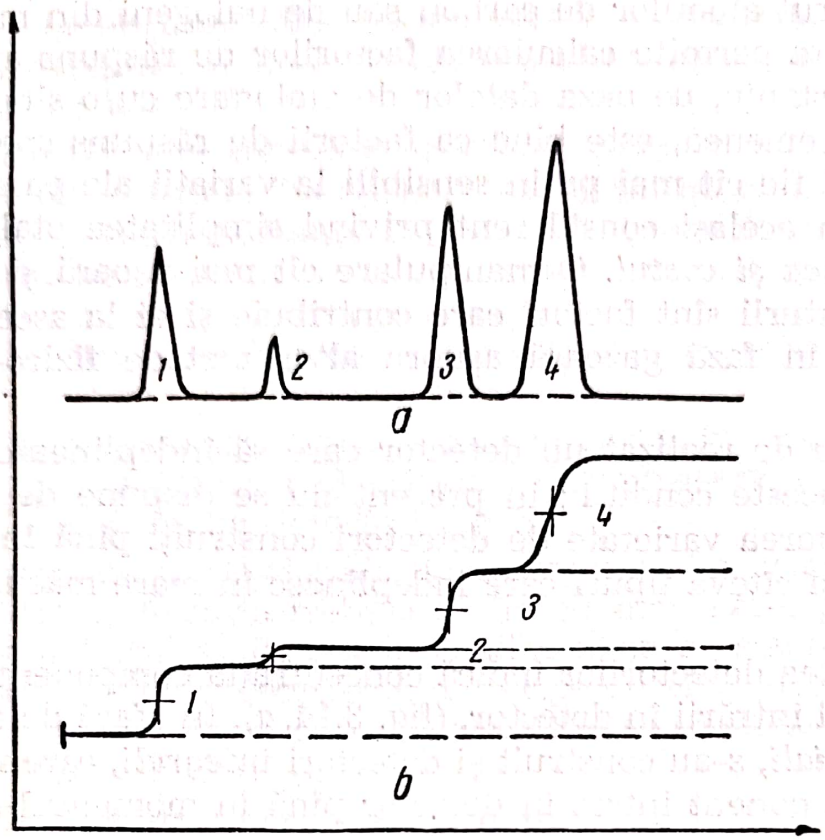


Fig. 3.14. Cromatografia unui amestec :
a — cu un detector diferențial; *b* — cu un detector integral;
1, 2, 3, 4 — componente.

titate cunoscută de component gazos ; concentrația c_0 a componentului scade în timp după legea :

$$c_p = c_0 \exp(-Ft/V) \qquad (3.9)$$

Urmărind în timp semnalul Γ dat de detector, se stabilește sensibilitatea lui. Reprezentînd grafic $\lg \Gamma$ în funcție de timp, se obține o dreaptă în întreg domeniul liniar al detectorului ; orice abatere de la liniaritate este ușor de constatat în acest fel.

Instabilitatea liniei de zero a unui detector se datorește mai multor cauze : fluctuațiile rapide ale semnalului (zgomot de fond) care sînt proprii detectorului ; fluctuații mai lente, datorite eluării unor impurități din faza staționară ; fluctuații lente ale semnalului („driftul" liniei de zero) datorite variațiilor semnalului de fond în funcție de debitul de eluent, temperatură etc. Alegînd adecvat viteza de răspuns a aparatului, se pot stabili condiții optime de sensibilitate. Și anume,

constanta de timp trebuie să fie suficient de mare încît să micșoreze pe cît posibil zgomotul de fond, fără însă să se întîrzie răspunsul fidel la variații ale concentrației componentului în eluent. După cum s-a mai arătat, o constantă de timp de circa 1 s este potrivită în majoritatea cazurilor. La analize extrem de rapide, însă, pe coloane capilare înguste, în care durata de eluare a unui component este de ordinul secundelor, sînt necesare constante de timp mai mici.

Analog cu limita de sensibilitate, se poate defini o limită de liniaritate a detectorului, Q_l (în g), care este cantitatea maximă de component (în g) dintr-un mililitru de eluent sau cantitatea de component (în g) introdusă în detector într-o secundă, pentru care sensibilitatea variază cel mult cu 3%. Valorile Q_0 și Q_l stabilesc domeniul de lucru al detectorului.

Principalii detectori utilizați în prezent în cromatografele comerciale sînt catarometrele și detectorii de ionizare prin flacără și iradiere. În continuare se va insista, în special, asupra principiilor de funcționare și construcție ale acestor detectori.

3.2.2. Detectori de conductibilitate termică

Măsurarea conductibilității termice a unui gaz cu ajutorul unui filament metalic încălzit este o metodă cunoscută încă din secolul trecut și a fost utilizată pentru construcția unor analizoare de amestecuri binare de gaze, numite catarometre. Fiind primul detector universal aplicat în cromatografia în fază gazoasă [39], catarometrul a jucat un rol hotărîtor în dezvoltarea acestei metode. Deși are o sensibilitate mult inferioară detectorului de ionizare cu flacără, catarometrul ocupă și astăzi primul loc în ce privește numărul de aplicații. Aceasta se datorește în primul rînd simplității lui de construcție, costului scăzut și faptului că are o sensibilitate suficientă pentru analizele curente și un larg domeniu de liniaritate.

Detecția cu catarometrul se bazează pe măsurarea diferenței de conductibilitate termică între component și eluent. În acest scop se folosește un montaj electric în punte Wheatstone, cu două (fig. 3.15, *a*) sau 4 celule (fig. 3.15, *b*) de conductibilitate, alimentată cu curent continuu. Una, respectiv două din celulele punții sînt spălate continuu cu eluent (celulele de referință *R*), iar cealaltă, respectiv celelalte două sînt spălate cu amestecul eluent-component care iese din coloană (celulele de măsură *M*). Cît timp prin ambele ramuri ale punții trece numai eluent, rezistențele lor sînt egale și instrumentul de măsură montat pe diagonala punții înregistrează linia de zero. Prezența unui

Scanned with OKEN Scanner

componentul în eluentul care spală celulele de măsură, modifică conductibilitatea termică a mediului gazos din aceste celule și deci și rezistența electrică a filamentelor — ceea ce provoacă dezechilibrarea punții ; instrumentul înregistrează un curent proporțional cu concentrația componentului în eluent în celula de măsură, respectiv cu semnalul componentului.

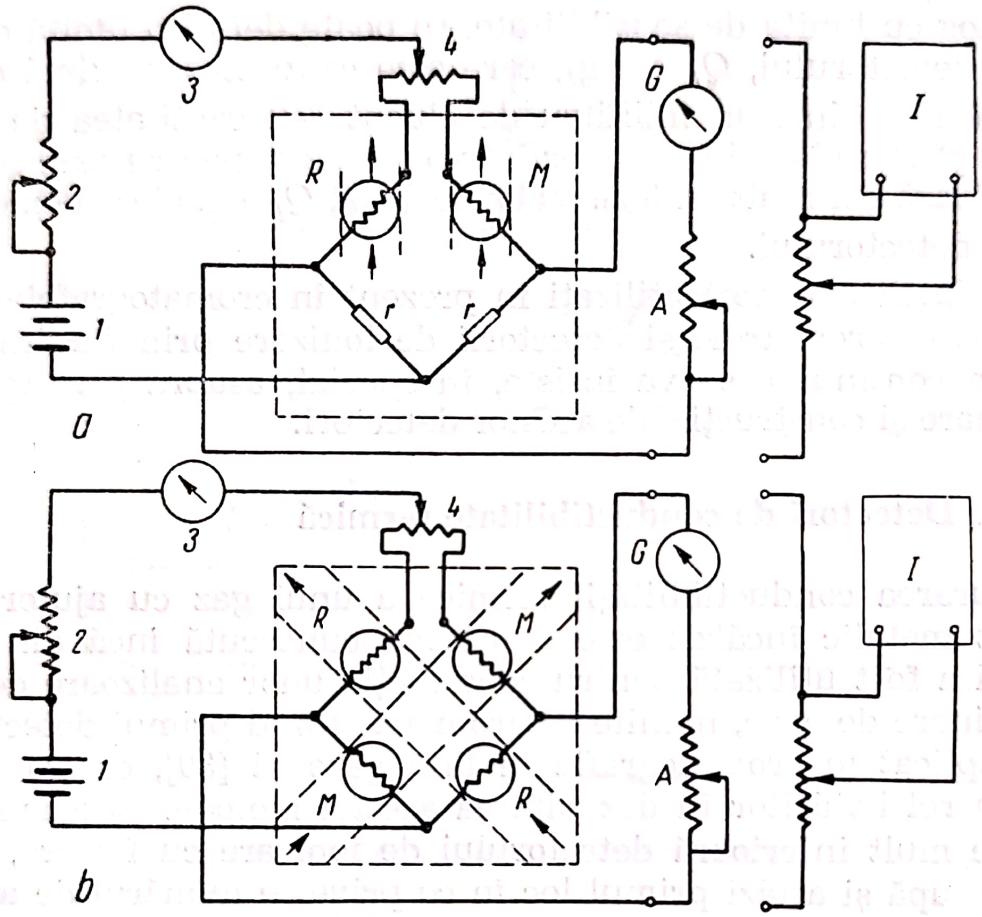


Fig. 3.15. Schema unui catarometru :
a — cu două celule de conductibilitate; b — cu patru celule de conductibilitate; R — celulă de referință; M — celulă de măsură; r — rezistență fixă; G — galvanometru; I — înregistrator; A — atenuator; 1 — sursa de alimentare ; 2 — rezistență variabilă ; 3 — miliampermetru ; 4 — potențiometru.

În continuare se vor analiza factorii de care depinde sensibilitatea și stabilitatea detectorului de conductibilitate termică.

Parametrul caracteristic este *coeficientul de conductibilitate termică* λ. Conductibilitatea termică a mediului gazos caracterizează transferul de energie cinetică între moleculele gazului, pe direcția gradientului de temperatură dintre filamentul cald și pereții, mai reci, ai celulei de conductibilitate. Coeficientul termic λ al mediului este legat de coeficientul de difuziune, D_G, (care caracterizează pro-

cesele de transfer de masă în gaz) și de coeficientul de viscozitate, η, (care caracterizează transferul de moment cinetic), prin relația :

$$\lambda = \frac{\rho D_G C_v}{M} = \frac{\eta C_v}{M} \tag{3.10}$$

valabilă pentru un gaz ideal monoatomic. C_v este căldura specifică molară la volum constant, iar M este masa atomică. Valorile λ pentru cîteva gaze uzuale sînt date în tabelul 3.1, [44].

Mărimea Γ_i a semnalului dat de detector pentru componentul i depinde atît de diferența coeficienților de conductibilitate ai eluentului și al componentului (λ_e, respectiv λ_i), cît și de geometria celulelor, de rezistența lor electrică, R, și de curentul I sau tensiunea U de alimentare a punții. Pentru un detector cu două celule (fig. 3.15, *a*) semnalul este descris de relația :

$$\Gamma_i = \frac{U \Delta R}{4 (R + 0{,}5 \Delta R)} \tag{3.11}$$

unde $R = R_1 = M_1 (S_1)$; un detector cu patru celule dă un semnal de două ori mai mare [157] :

$$\Gamma_i = \frac{U \Delta R}{2 (R + 0{,}5 \Delta R)} . \tag{3.12}$$

Rezistențele electrice din celulele de conductibilitate sînt fie sub forma unor filamente metalice (sîrmă de Pt, W etc.), alimentate cu curent de 50—500 mA, la tensiune de 6—40 V, în funcție de mărimea rezistenței (10—30 Ω), fie sub forma unor termistori alimentați cu un curent de aproximativ 20 mA la circa 12 V.

Variația rezistenței, ΔR, în prezența componentului depinde de variația mărimii transferului de căldură, φ, de la filament la pereții celulei, în prezența componentului respectiv. Mecanismul transferului termic este deosebit de complex, depinzînd de numeroși factori. La valori λ mari, mărimea φ este determinată în esență de conductibilitatea termică propriu-zisă a mediului, fiind proporțională cu λ, cu diferența de temperatură, ΔT, între filament și perete și cu un factor geometric, G, care depinde de construcția celulei :

$$\varphi = \lambda G \Delta T = \frac{J^2 R}{I} \tag{3.13}$$

unde I este intensitatea curentului de alimentare, iar J este echivalentul Joule ($J = 4{,}188$ W/cal). Pentru celula cu filament întins s-a dedus :

$$G = \frac{2\pi L}{\ln (r_c / r_f)} \tag{3.14}$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.1

Conductibilitatea termică a gazelor și vaporilor substanțelor organice, [50]

Compusul	$\lambda \cdot 10^5$ 0 °C	$\lambda \cdot 10^5$ 100 °C
Gaze		
Aer	5,8	7,5
Hidrogen	41,6	53,4
Heliu	34,8	41,6
Azot	5,8	7,5
Oxigen	5,9	7,6
Argon	4,0	5,2
Oxid de carbon	5,6	7,2
Bioxid de carbon	3,5	5,3
Oxid de azot	5,7	—
Bioxid de sulf	2,0	—
Hidrogen sulfurat	3,1	—
Sulfură de carbon	3,7	—
Amoniac	5,2	7,8
Hidrocarburi		
Metan	7,2	10,9
Etan	4,3	7,3
Propan	3,6	6,3
n-Butan	3,2	5,6
Izobutan	3,3	5,8
n-Pentan	3,1	5,3
Izopentan	3,0	—
n-Hexan	3,0	5,0
n-Heptan	—	4,4
Ciclohexan	—	4,3
n-Hexan	2,5	4,7
Etilenă	4,2	7,4
Acetilenă	4,5	6,8
Benzen	2,2	4,4
Compuși halogenați		
Tetraclorură de carbon	—	2,2
Cloroform	1,6	2,5
Diclormetan	1,6	2,7
Clorură de metil	2,2	4,0
Bromură de metil	1,5	2,6
Iodură de metil	1,1	1,9
Difluormetan (Freon 12)	2,0	—
Clorură de etil	2,3	1,4
Bromură de etil	1,7	—
Iodură de etil	1,4	—
Alcooli		
Metanol	3,4	5,5
Etanol	—	5,3
Cetone		
Acetonă	2,4	4,2
Eteri		
Eter metil-etilic	—	5,8
Eter metil-butilic	—	5,0
Eter etil-propilic	—	5,4
Eter etil-butilic	—	4,7
Eter propilic	—	4,6
Eter izopropilic	—	4,8
Eter propil-butilic	—	4,3
Eter butilic	—	4,0
Esteri		
Acetat de metil	1,6	—
Acetat de etil	—	4,1
Amine		
Metil amină	3,8	—
Dimetilamină	3,6	—
Etilamină	3,4	—
Propilamină	3,0	—
Trimetilamină	3,3	—
Dietilamină	3,0	—
Izobutilamină	3,0	—
n-Amilamină	2,8	—
di-*n*-propilamină	2,6	—
Trietilamină	2,7	—

Scanned with OKEN Scanner

unde L este lungimea filamentului, iar r_c și r_f sînt razele celulei, respectiv a filamentului.

În practică, trebuie să se țină seama în afară de transferul de căldură și de alți factori, de exemplu, de : „convecția forțată" [20], a cărei mărime este proporțională cu debitul molar de eluent (fluxul molar, m, de eluent) ; de căldura specifică, C_p, la presiune constantă, de diferența de temperatură $\Delta T' = \Delta T/[2 \ln (r_c/r_f)]$ a gazului la intrare și la ieșire din celulă. Astfel, expresia lui φ devine :

$$\varphi = \frac{\Delta T L}{\ln (r_c/r_f)} \left[2\pi\lambda + \frac{mC_p}{2L} \right]. \qquad (3.15)$$

Convecția forțată are un rol important în cazul celulelor foarte înguste, în acest caz eluentul transportînd căldură în afara celulei.

Mărimea Γ_i a semnalului dat de detector pentru un component va depinde de variația $\Delta\varphi$ a transferului de căldură în prezența componentului — și deci, de diferențele $\Delta\lambda$ și ΔC_p care determină variația ΔT a temperaturii și ΔR a rezistenței filamentului. Dacă valorile $\Delta\lambda$ și ΔC_p sînt de același semn, ambele vor contribui la mărirea semnalului și detectorul va fi mai sensibil la debite mari de eluent. Dacă $\Delta\lambda$ și ΔC_p sînt de semne contrare, semnalul scade, dispare sau devine negativ cînd debitul de eluent crește. Acest efect s-a constatat cu azot sau argon ca eluent, coeficientul lor termic, λ, fiind apropiat ca valoare de cel al majorității componentelor ; cu heliu sau neon ca eluent, care au coeficienți λ foarte mari, mult diferiți de ai componentelor, predomină termenul de conductibilitate termică în relația (3.15).

În ceea ce privește variația temperaturii filamentului $\Delta(\Delta T) = \Delta T_f$ în prezența componentului se deduce :

$$\Delta T_f = x_i \Delta T \left[\frac{\lambda_e}{\lambda_i} - 1 \right]. \qquad (3.16)$$

Prin urmare variația ΔT_f și deci și merimea semnalului detectorului este proporțională cu diferența ΔT, cu fracția molară, x_i, a componentului i în eluent și cu termenul $\left(\frac{\lambda_e}{\lambda_i} - 1\right)$. Dacă $\lambda_e < \lambda_i$, semnalul este negativ (pic invers) în comparație cu cazul cînd $\lambda_e > \lambda_i$.

Conductibilitatea termică descrește, în general, cu creșterea maselor moleculare, după relația aproximativă :

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \approx \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/3}. \qquad (3.17)$$

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

într-o serie omologă, la începutul seriei conductibilitatea termică scade rapid și corespunzător crește sensibilitatea detectorului cînd se folosește un eluent cu conductibilitate mare (hidrogen sau heliu);

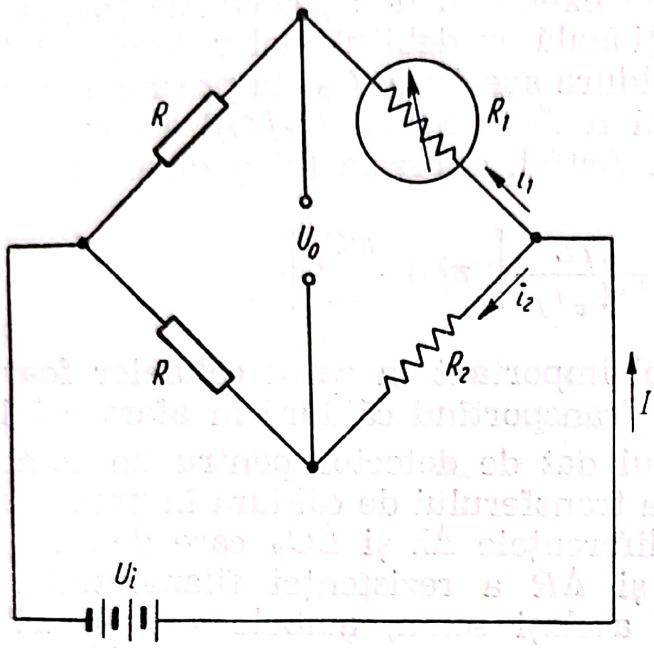


Fig. 3.16. Punte Wheatstone.

apoi, conductibilitatea termică a termenilor seriei tinde spre o valoare limită, sensibilitatea devenind proporțională cu concentrația componentului în eluent, indiferent de natura lui, ceea ce înlesnește mult etalonarea aparaturii. *Mărimea semnalului și caracteristicile punții de conductibilitate.* Pentru o punte Wheatstone alimentată cu curentul total $I=i_1+i_2$ la tensiunea de intrare U_i, avînd rezistențele R_1 — variabilă de măsură, R_2 — de referință și R — fixă, de echilibrare, sînt valabile următoarele relații (fig. 3.16):

$$\frac{1}{R_t}=\frac{1}{R+R_1}+\frac{1}{R+R_2}=\frac{I}{U_i} \tag{3.18}$$

unde R_t este rezistența totală a punții;

$$I=U_i\left[\frac{1}{R+R_1}+\frac{1}{R+R_2}\right]=i_1+i_2 \tag{3.19}$$

$$U_1=\frac{U_iR_1}{R+R_1} \quad \text{și} \quad U_0=R(i_1-i_2) \tag{3.20}$$

unde U_1 este căderea de tensiune pe rezistența de măsură, iar U_0 — tensiunea de ieșire pe diagonala punții. Astfel că mărimea acesteia, respectiv semnalul pentru o tensiune U_i aplicată la intrare, este:

$$U_0=\frac{U_iR(R_2-R_1)}{(R+R_1)(R+R_2)}. \tag{3.21}$$

La o punte cu $R_1 \approx R_2$, rezultă :

$$U_0 = U_i R \frac{R_2 - R_1}{(R+R_1)^2} \tag{3.22}$$

Valoarea maximă U_0, respectiv semnalul maxim se obține pentru $R_1/R = r = 1/2$:

$$U_0 = U_i \frac{R_2 - R_1}{4R} = \frac{U_i \Delta R}{4R} \cdot \tag{3.23}$$

Pentru $R_1 = R_2$ (rezistențe egale în ramurile punții), semnalul de ieșire este nul : $U_0 = 0$. Mai riguros rezultă, [157] :

$$U_0 = \frac{U_i \Delta R}{4\,(R + 0{,}5\Delta R)}$$

adică relația (3.11) dată mai înainte pentru semnalul detectorului cu două celule și, de asemenea, relația (3.12) pentru detector cu patru celule (v. fig. 3.14, *b*) care dă un semnal dublu. Ținînd seama de variația rezistenței electrice cînd temperatura variază de la T_0 la T_f :

$$R_1 = R_0 [1 + \alpha (T_f - T_0)] \tag{3.24}$$

unde α este coeficientul de temperatură al filamentului, se deduc relațiile diferențiale pentru rezistența de măsură, R_1, și semnalul U_0 care variază cu temperatura filamentului :

$$\frac{dR_1}{dT_f} = LR_0$$

$$\frac{dU_0}{dT_f} \approx \alpha U_i \frac{R_0}{R} \frac{1}{\left(\frac{R_1}{R} + 1\right)^2} \cdot \tag{3.25}$$

Semnalul maxim al detectorului se obține pentru $R = R_1$:

$$U_{0,\,max} = \Delta T_f \alpha U_i \frac{R_0}{4R} \tag{3.26}$$

Transformînd pierderea de căldură a filamentului, φ (în cal/s), în energie electrică, $U_1 i_1$, cu relația :

$$\Delta T_f = \frac{U_1 i_1}{JG\lambda} x_i \left(\frac{\lambda_e}{\lambda_i} - 1\right) \tag{3.27}$$

unde $J = 4{,}188$ W $= 1$ cal/s, rezultă expresia generală a semnalului maxim al detectorului :

$$\Gamma_{max} = U_{0,\,max} = \left[\frac{\ln (r_c/r_f)}{2\pi L}\right]\left[\frac{\alpha U_i R_0 i_1^2}{4J}\right]\left[x_i \left(\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_e}\right)\right] \tag{3.28}$$

Scanned with OKEN Scanner

în care cele trei paranteze conţin parametrii geometrici, electrici, respectiv de conductibilitate termică. De notat că sensibilitatea detectorului (semnalul) creşte direct proporţional cu rezistenţa R_0 a filamentului, cu tensiunea de alimentare, U_t, şi cu intensitatea i_1 a curentului. Relaţia (3.28) este, însă, numai o aproximaţie, deoarece fenomenul este mai complex. Au fost deduse şi o serie de alte relaţii pentru detectori atît cu filament metalic cît şi cu termistori [157].

Filamentul celulei de conductibilitate. Sensibilitatea unui detector depinde de factorul geometric al celulei de conductibilitate ; din relaţia (3.28) rezultă că sensibilitatea creşte cînd raza şi lungimea filamentului scad. Pe de altă parte, rezistenţa lui electrică, R_0, este invers proporţională cu raza lui deci, este avantajoasă o rază mică a filamentului. Micşorarea ei, însă, este limitată din considerente de rezistenţă mecanică a filamentului şi de dificultăţile de montare. Relaţia (3.28) mai arată că semnalul Γ creşte proporţional cu coeficientul de temperatură, α ; acesta variază de la metal la metal, (tabelul 3.2). Pentru filamente se utilizează, de obicei, sîrmă de Pt, Pt—Rh, Pt—Ir sau W — care au o bună rezistenţă mecanică şi stabilitate chimică. Diametrul variază între 0,01 şi 0,05 mm. Sensibilitatea detectorului creşte, de asemenea, cu raza celulei, însă numai în limitele unui interval de cîţiva mm, în care se manifestă gradientul de temperatură. Un diametru al celulei între 2 şi 4 mm este indicat pentru a se obţine o sensibilitate optimă şi o valoare convenabilă a vitezei de răspuns a detectorului.

Tabelul 3.2

Rezistenţa specifică (rezistivitatea) şi coeficientul de temperatură al rezistenţei electrice pentru cîteva metale

Metalul	Rezistivitatea $10^6\ \Omega \cdot cm$	$\alpha \cdot 10^3$ grd^{-1}
Platină-Iridiu 80/20	31	0,8
Argint	1,63	3,8
Aur	2,44	3,4
Platină-Iridiu 90/10	24	1,2
Platină-Rodiu 90/10	21	1,3
Platină	10	3
Wolfram	5,5	4,5
Nichel	6,8	6

Scanned with OKEN Scanner

Domeniul de liniaritate a semnalului rezultă din ecuațiile (3.25) și (3.26). Considerînd că abaterea maximă admisă de la liniaritate este de 3%, rezultă :

$$\frac{U_0}{U_{0,\,max}} = 4\left(\frac{R_1}{R}+1\right)^2 = 0{,}97 \qquad (3.29)$$

și deci, condiția de liniaritate este $R_1 = 1{,}03\,R$. De exemplu [44] pentru un filament cu $R_0 = 20\ \Omega$ (la 25 °C), la $T_f = 150$ °C, unde cu $\alpha = 0{,}004$ avem $R = R_1 = 30\ \Omega$, se realizează $\Delta R_1 = 0{,}9\ \Omega$ și $\Delta T_f = \Delta R_1/\alpha R_1 = 7{,}5$ °C ; alimentînd filamentul cu tensiunea $U_f = 9\ V$ ($i_1 = 150$ mA), rezultă $U_{0,\,max} = 5$ mV. Pe de altă parte, semnalele date de catarometre sînt cuprinse, în general, între 0 și 10 mV, astfel că la semnale mai mari de 5 mV trebuie să se țină seama de abaterea de la liniaritate. Pentru detectorul dat ca exemplu, sensibilitatea determinată din cromatogramă cu relațiile (2.207) și (2.210) este de $S_l = 200$ mVml/mg astfel că, concentrația maximă de component în eluent la intrarea în detector, pentru care nu se depășește încă domeniul de liniaritate (de 5 mV) este $Q_l = 0{,}025$ mg/ml ; cantitatea minimă de probă care se poate utiliza în acest caz se calculează cu relația (3.7) sau (3.8).

Linia de zero a catarometrului este sensibilă la variații ale debitului de eluent și ale temperaturii. Pentru ca fluctuațiile de temperatură din incinta termostatului să afecteze cît mai puțin condițiile de temperatură din detector, este recomandabil ca blocul metalic al catarometrului să aibă o masă cît mai mare ; de asemenea, pentru ca pierderile de căldură să fie identice în ramurile punții, celulele se dispun simetric în detector. Spălarea celulei cu curentul de eluent se poate face prin trecere directă (fig. 3.17, *a*), prin difuziune (fig. 3.17, *b*) sau combinat (fig. 3.17, *c*). Primul tip de celulă asigură viteză maximă de răspuns, dar este și cel mai sensibil la variații de debit ; pentru al doilea tip, situația este inversă ; tipul al treilea reprezintă un compromis optim între viteza de răspuns și sensibilitatea la fluctuații de debit.

Filamentul poate fi executat practic sub diferite forme : întins, în spirală, în formă de U. Se pot dispune și două filamente într-o celulă.

Cuplarea catarometrului la coloane capilare necesită reducerea volumului celulelor, ceea ce este destul de dificil din punct de vedere constructiv. S-au realizat totuși diferite tipuri de microcelule, cu volume de 2,5—100 μl, utilizabile la coloane capilare sau coloane cu umplutură înguste [211].

Foarte importantă pentru asigurarea stabilității liniei de zero și a reproductibilității analizelor este alimentarea detectorului cu un

Scanned with OKEN Scanner

curent electric constant, respectiv aplicarea unei tensiuni constante de alimentare. Pentru aceasta trebuie utilizate baterii de acumulatori corect încărcate și întreținute, sau stabilizatoare de curent, în cazul alimentării cu curent de la rețea (curent continuu sau redresat).

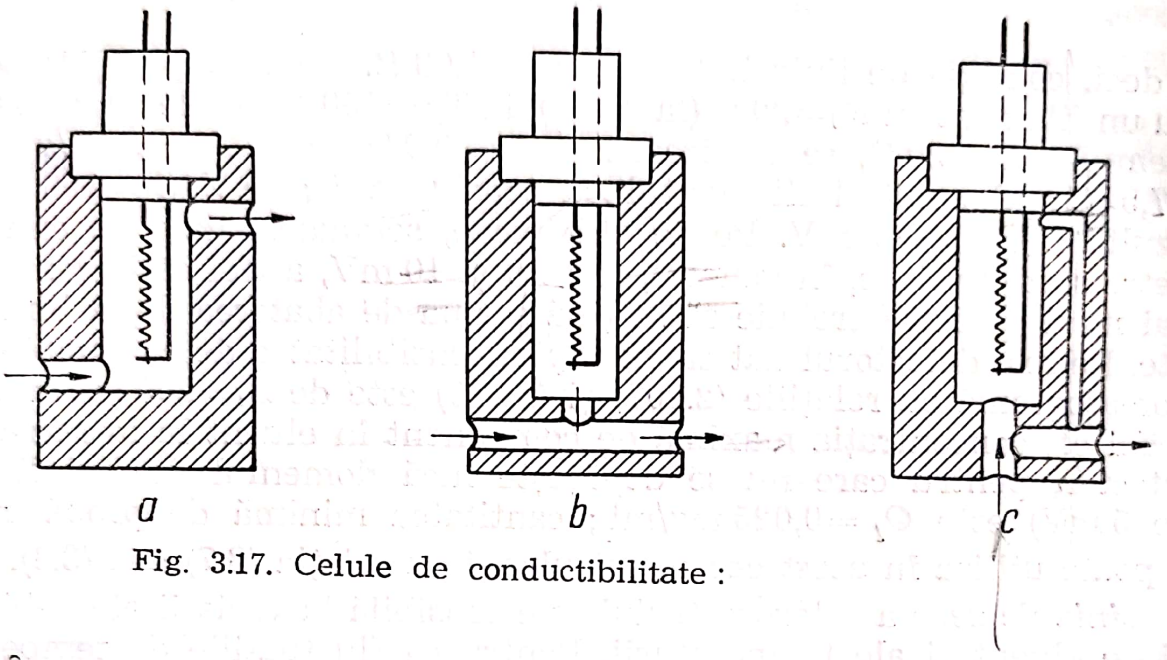


Fig. 3.17. Celule de conductibilitate :

În ceea ce privește termistorii, utilizarea lor nu este în general recomandabilă, decît în aplicații speciale, cu toate că detectorii cu termistori au sensibilitate mai mare și pot da un răspuns mai rapid datorită volumului lor mic. Însă caracteristicile termistorilor variază în timp și, de asemenea, semnalul este neliniar. În plus, este dificil de stabilit un optim de sensibilitate în funcție de curentul de alimentare al termistorului și deci condiții optime de lucru.

După cum s-a arătat mai înainte, utilizarea hidrogenului sau a heliului ca eluent permite obținerea unei sensibilități maxime a detectorilor. De notat, însă, că determinarea hidrogenului în heliu, sau invers, este stingherită de o anomalie de conductibilitate termică a acestui amestec [213].

În concluzie, rezultă că sensibilitatea unui catarometru este funcție de o serie de parametri de lucru, constructivi etc. În general, valorile S variază între circa 200 și 15 000, iar limitele de sensibilitate a acestor detectori sînt cuprinse între 10^{-5} și 10^{-7} mg/ml.

În anumite cazuri speciale, se poate mări sensibilitatea detectorului prin procedee specifice, de exemplu prin intercalarea, între coloană și detector, a unui tubușor de reacție în care se transformă chimic componentul de analizat într-un produs de reacție mai ușor de detectat (apa → C_2H_2 pe carbid sau apa → H_2 pe hidrură de calciu).

Scanned with OKEN Scanner

3.2.3. Detectori de ionizare cu flacără

Construirea și utilizarea detectorilor de ionizare a dat un impuls hotărîtor dezvoltării cromatografiei în fază gazoasă. Sensibilitatea lor mare, cu cîteva ordine de mărime superioară celei a detectorilor de conductibilitate termică, a permis reducerea considerabilă a cantității de probă necesară unei analize, ceea ce a mărit corespunzător eficacitatea și viteza separării și a făcut posibilă utilizarea coloanelor capilare. Totodată, s-a putut proceda la analize cromatografice cantitative în domeniul ultra-microconcentrațiilor ($1—10^{-4}$ p.p.m.). Aceste performanțe au deschis un cîmp larg de utilizare a cromatografiei în faza gazoasă la analiza amestecurilor multicomponente, deosebit de complexe, de produși naturali. O calitate în plus a detectorilor de ionizare o constituie relativa lor insensibilitate la variațiile de temperatură și de debit de eluent, spre deosebire de detectorii cu conductibilitate termică, ceea ce simplifică în mare măsură condițiile de lucru.

Cel mai răspîndit, ca utilizare, după detectorul de conductibilitate termică, este detectorul de ionizare prin flacără, („flame ionization detector" FID) [102, 178]. Principiul său constă în măsurarea variației conductibilității electrice a unei flăcări de hidrogen, în prezența unui compus organic. După ieșirea din coloană, eluentul este amestecat cu un curent de hidrogen și este aprins la capătul unei duze din

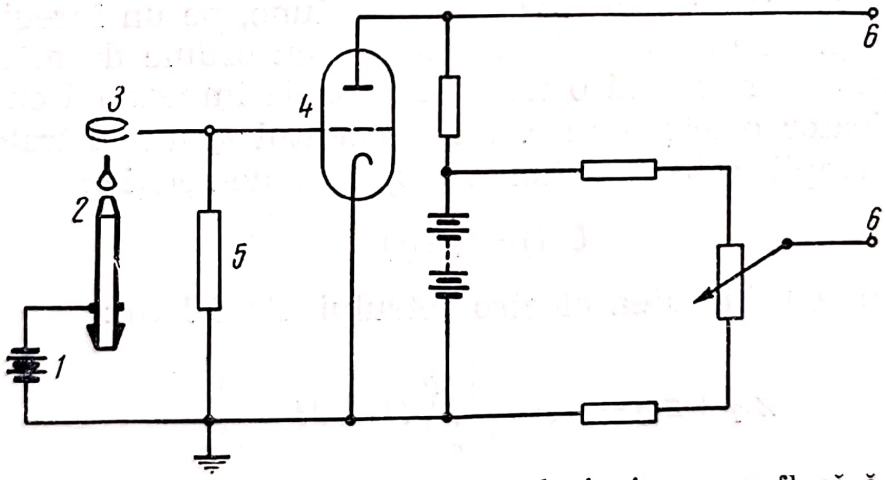


Fig. 3.18. Schema detectorului de ionizare cu flacără;
1 — sursa de alimentare; *2* — duza; *3* — electrod colector; *4* — amplificator electrometric; *5* — rezistență ohmică mare (MΩ); *6* — înregistrator.

platină sau oțel inoxidabil. Duza este montată într-o cameră de ardere alimentată cu un curent de aer sau oxigen. Creînd un cîmp electric între doi electrozi dispuși paralel cu flacăra sau între duză și un electrod colector așezat deasupra flăcării, (fig. 3.18), se stabilește un curent electric slab între cei doi electrozi, prin flacără. Conductibili-

Scanned with OKEN Scanner

tatea electrică a flăcării de hidrogen fiind foarte mică, curentul electric între electrozi va fi de intensitate foarte slabă, de ordinul 10^{-14} A. Prezența în flacără a unui compus organic mărește intensitatea curentului, într-o măsură mai mare sau mai mică, funcție de natura și concentrația componentului respectiv.

Sensibilitatea detectorului. Intensitatea curentului de ionizare, la arderea în flacără a componentului i la momentul t, este :

$$I(t)=\left[\frac{dz_{iT}}{dt}+\frac{dz_{iC}}{dt}-\frac{dz_{iR}}{dt}+\frac{dz_0}{dt}\right]e \quad [A] \tag{3.30}$$

unde z_{iT} este numărul de ioni pozitivi monovalenți produși prin ionizare termică, z_{iC} este numărul de ioni produși prin ionizare prin ciocniri, z_{iR} este numărul de ioni care se recombină, e este sarcina electrică elementară, iar dz_0/dt este curentul de fond al detectorului. Numărul total de ioni ai componentului i, care ajung la electrod, se obține prin integrarea relației (3.30), care reprezintă curentul de ionizare, pe tot intervalul zonei componentului i :

$$z_{iT}+z_{iC}-z_{iR}=\frac{1}{e}\int\frac{d(z_{iT}+z_{iC}-z_{iR})}{dt}dt=\frac{1}{e}\int I(t)\,dt. \tag{3.31}$$

Curentul de ionizare dintre electrozi produce o cădere de tensiune în circuitul electrozilor, măsurabilă pe o rezistență R foarte mare. Pentru a putea măsura această cădere de tensiune, pe un înregistrator a cărui rezistență de intrare este, de obicei, cu ordine de mărime mai mică decît R, este necesară o transformare de impedanță cu ajutorul unui amplificator electrometric. La momentul t, înregistratorul primește de la amplificator tensiunea $U(t)$ dată de relația :

$$U(t)=S'_e\,I(t) \tag{3.32}$$

unde S'_e este sensibilitatea electrometrului. Astfel că :

$$z_{iT}+z_{iC}-z_{iR}=\frac{1}{eS'_e}\int U(t)\,dt=\frac{A_i}{eS_e} \tag{3.33}$$

unde s-a notat cu A_i aria picului componentului i pe cromatogramă. Cantitatea de component i fiind w_i raportul :

$$S'_a=\frac{A_i}{w_i}=\frac{eS'_e(z_{iT}+z_{iC}-z_{iR})}{w_i} \tag{3.34}$$

exprimat în V · s/g, reprezintă sensibilitatea aparaturii. Pe de altă parte, sensibilitatea detectorului S'_d se definește ca fiind cantitatea

Scanned with OKEN Scanner

de sarcină electrică, q_i, produsă de un gram de component i prin ionizare în detectorul cu flacără :

$$S'_d = \frac{q_i}{w_i} = \frac{e\,(z_{iT} + z_{iS} - z_{iR})}{w_i} = \frac{S'_a}{S'_e}. \qquad (3.35)$$

Valoarea S'_d se exprimă în $A \cdot s/g$ și depinde numai de numărul de ioni de component i formați.

Mecanismul formării ionilor în flacără nu este elucidat în detaliu. Se presupune că energia necesară pentru ionizare este furnizată de reacția de ardere. Însă arderea, ca atare, nu este o sursă suficientă de energie, pentru că oxidul de carbon și hidrogenul nu sînt puternic ionizați prin simplă ardere [138]. Există, însă, o deosebire între arderea directă a moleculelor și o ardere care urmează unei disocieri termice a lor [21]. Numărul ionilor formați este mult mai mare în al doilea caz. Între regiunea rece din mijlocul flăcării de hidrogen și regiunea de la marginea ei, unde are loc arderea propriu-zisă, există o zonă în care se produce piroliza moleculelor compusului organic, însoțită de formarea de radicali cu atomi de carbon în stare excitată ; aceasta înlesnește procesul de ionizare care are loc în zona următoare, de ardere, de la periferia flăcării. Într-adevăr, experimental s-a constatat că sensibilitatea, raportată la un mol de component i, este direct proporțională cu numărul de atomi de carbon din molecula componentului legați numai de atomi de hidrogen sau de alți atomi de carbon, plus o contribuție datorită atomilor de carbon legați cu halogeni, amine sau grupe hidroxil. Atomii de carbon din moleculă, complet oxidați (de exemplu din grupa carboxil sau carbonil), nu au nici o contribuție la valoarea sensibilității analizei. Raționînd pe baza celor spuse mai înainte, se poate prevede, în multe cazuri valoarea sensibilității, în bună concordanță cu valorile experimentale.

Fracțiunea de atomi care se ionizează, din totalul de z' atomi ai componentului i, respectiv *gradul de ionizare*, α_i este foarte mic. Dacă se notează cu w_S cantitatea de component i (în g) dozată în detector într-o secundă, cu M_i masa moleculară a componentului i, cu z — numărul de atomi de carbon din molecula componentului i și cu N — numărul lui Avogadro, atunci numărul total de atomi ai componentului i este :

$$z' = \frac{w_S}{M_i} Nz. \qquad (3.36)$$

Dacă toți atomii de carbon ar fi ionizați s-ar obține un curent de $1{,}6 \cdot 10^{-19} z'$ C/s și :

$$\alpha_i = \frac{q_i}{1{,}6 \cdot 10^{-19} z'}. \qquad (3.37)$$

Scanned with OKEN Scanner

De exemplu, cu un debit de 20 ml/min hidrogen ca eluent, cu $6 \cdot 10^{-8}$ g/s probă benzen, curentul de ionizare obținut ar fi de $3{,}8 \cdot 10^{-10}$ A și un grad de ionizare $\alpha_i = 8{,}5 \cdot 10^{-5} = 8{,}5 \cdot 10^{-3}$ %. Acest randament de ionizare mic explică domeniul larg de liniaritate al detectorului, a cărui limită superioară este de circa 0,5 g % substanță în hidrogen, respectiv o variație a curentului de ionizare între 10^{-14} A (curentul de fond) și 10^{-8} A, ceea ce corespunde la o variație a concentrației componentului cu șase ordine de mărime [21].

Pentru un component i dat, sensibilitatea detectorului variază cu raportul hidrogen/eluent. Și anume, la început crește cu creșterea raportului hidrogen/eluent, trece printr-un maxim și apoi scade. Aceasta poate influența negativ reproductibilitatea analizei cantitative. Valoarea optimă a raportului hidrogen/eluent depinde de parametrii de lucru, de obicei fiind mai mare cînd se lucrează cu duze înguste și mai mică — pentru duze largi. Curentul de fond, însă, nu este afectat de variații ale debitelor de hidrogen sau eluent, ceea ce asigură o bună stabilitate a liniei de zero a înregistratorului în orice condiții (chiar și la metode de lucru cu programare a temperaturii).

Sensibilitatea detectorului este influențată și de debitul de aer care spală camera cu flacăra. De exemplu, un debit prea mic de aer micșorează sensibilitatea detectorului și mărește instabilitatea liniei de zero a înregistratorului (curentul de fond), în timp ce un debit prea mare de aer poate perturba uniformitatea flăcării deranjînd astfel stabilitatea liniei de zero (fig. 3.19). Raportul optim aer/hidrogen se poate determina grafic (fig. 3.20). Regimul de sensibilitate optimă se stabilește practic destul de ușor, injectînd o cantitate de probă și variind întîi debitul de hidrogen, apoi cel de aer, pînă la stabilirea raportului corespunzător.

Stabilitatea liniei de zero ($\pm\Delta\Gamma_0$), și prin aceasta și sensibilitatea detectorului, este influențată de conținutul de impurități organice din eluent, hidrogen și aer. În absența unor asemenea impurități, la un curent de fond de circa 10^{-14} A al flăcării de hidrogen, se atinge o sensibilitate de circa 10^{-12} g/s. Pentru a realiza performanțe maxime se impune, deci, purificarea gazelor utilizate de impuritățile organice și se recomandă folosirea conductelor de legătură din metal sau sticlă (a se evita mai ales cauciucul) cărora li se poate asigura maximum de curățire. Tot din acest punct de vedere, un rol important îl are volatilitatea fazei staționare lichide, în special cînd se lucrează cu programare de temperatură. Pentru a elimina variația liniei de fond din cauza impurificării cu vapori ai fazei lichide, în cromatografia cu programare de temperatură se utilizează deseori cuplarea a doi detectori cu flacără legați la două coloane identice așezate în același termostat, una din coloane servind ca referință.

Scanned with OKEN Scanner

Influența tensiunii la electrozi. În timp ce numărul de ioni formați în flacără depinde de natura componentului *i* și de temperatura flăcării, numărul de ioni care ajung efectiv la electrozi depinde sensibil de tensiunea aplicată acestora. La tensiuni mici, viteza cationi-

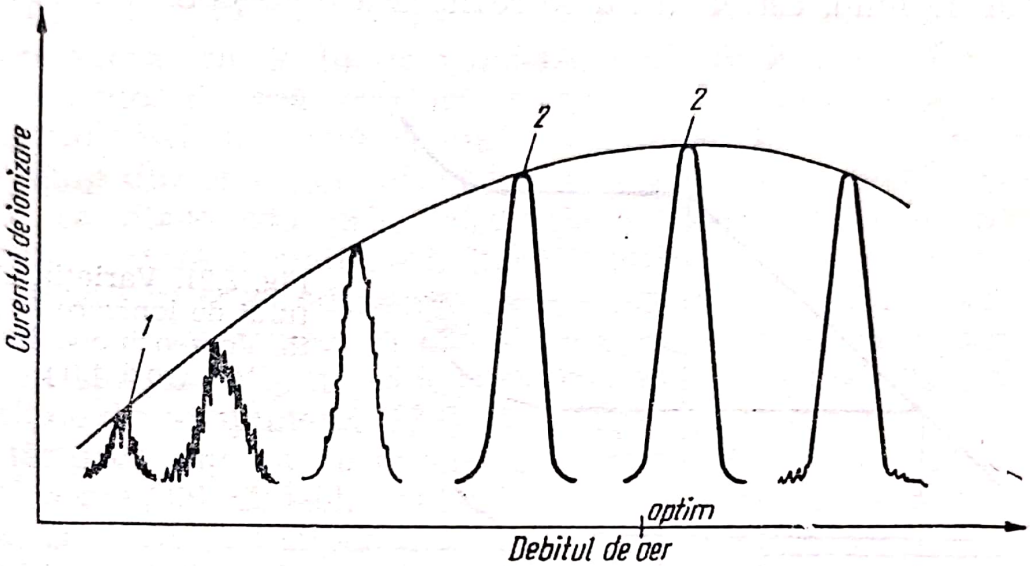


Fig. 3.19. Influența debitului de aer asupra formei picului [21]: 1 — forma picului pentru debit de aer insuficient; 2 — forma picului pentru debit de aer suficient.

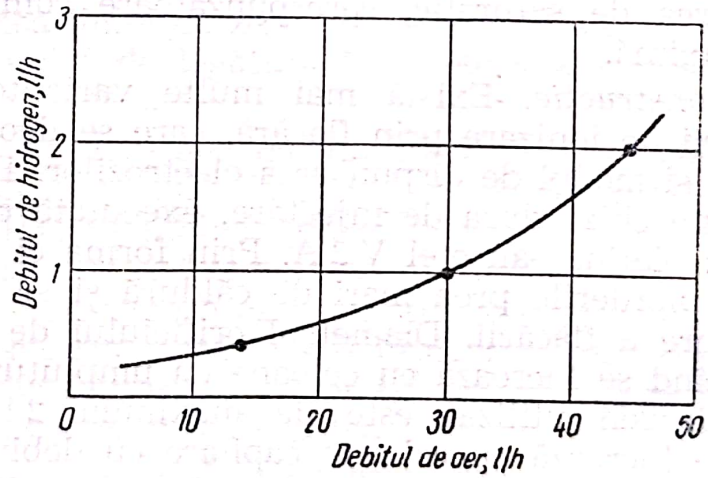


Fig. 3.20. Determinarea raportului optim aer/hidrogen.

lor poate fi atît de mică, încît numai o parte din ei reușesc să ajungă la catod, restul recombinîndu-se între timp (z_{IR}). Pentru a utiliza întreg numărul de ioni termici formați, trebuie mărită corespunzător tensiunea la electrozi (fig. 3.21). Tensiunea de saturație, pentru care nu mai are loc recombinarea ionilor odată formați, depinde atît de forma și dispunerea electrozilor, cît și de cantitatea de component

Scanned with OKEN Scanner

care intră într-o secundă în flacără [48]. Creşterea tensiunii peste valoarea de saturaţie (de exemplu peste 350 V) provoacă o nouă creştere a curentului de ionizare, datorită ionizării suplimentare prin ciocnirea ionilor termici cu radicali excitaţi (z_{IC}). Concomitent, însă, creşte şi curentul de fond, astfel că nu se realizează o creştere a sensibilităţii

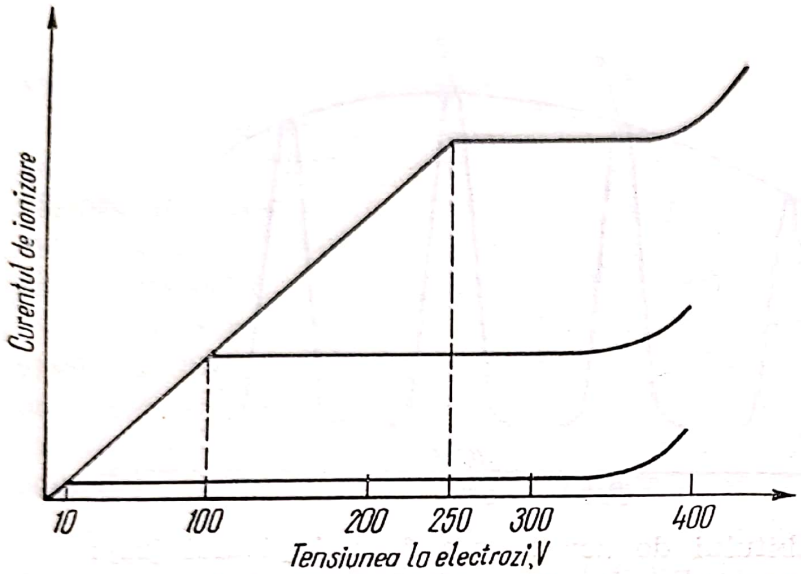


Fig. 3.21. Variaţia curentului de ionizare în funcţie de tensiunea la electrozi [21].

în acest mod. Tensiunea de lucru se alege în aşa fel, încît să fie apropiată de valoarea de saturaţie, corespunzătoare componentului cu concentraţie maximă.

Detalii de construcţie. Există mai multe variante constructive pentru detectorii de ionizare prin flacără, care se deosebesc în special prin forma şi modul de dispunere a electrozilor. De obicei, unul din electrozi este chiar duza de injectare, executată dintr-un material inoxidabil : platină sau oţel V 2 A. Prin forma ei îngustată spre ieşire se evită pierderile prea mari de căldură şi se asigură o stabilitate mai mare a flăcării. Diametrul orificiului de ieşire este de circa 0,5 mm, cînd se lucrează cu coloane cu umplutură pentru care debitul de hidrogen utilizat este de maximum 2 l/h, şi de circa 0,3 mm, cînd se lucrează cu coloane capilare cu debite de hidrogen pînă la 1 l/h. Electrodul colector, aşezat deasupra flăcării (duzei), este de forma unui inel, a unei grile din sîrmă de platină, sau de forma unui cilindru din tablă de platină. Suprafeţe colectoare mari micşorează tensiunea de saturaţie. Distanţa dintre electrozi depinde de mărimea flăcării şi trebuie aleasă corespunzător : o distanţă prea mică între electrozi are ca urmare pierderi prea mari de căldură, şi deci scăderea sensibilităţii, în timp ce pentru distanţe mai mari de 15 mm apare o creştere a zgomotului de fond. În acelaşi timp, şi tensiunea de saturaţie depinde de distanţa dintre electrozi.

Scanned with OKEN Scanner

De cea mai mare importanță este asigurarea unei perfecte izolări a electrodului colector, legat la amplificator, și anume, izolarea trebuie să aibă o rezistență cu cîteva ordine de mărime mai mare decît rezistența ohmică de intrare a detectorului (v. fig. 3.18); aceasta fiind în general $R \approx 10^{10}\ \Omega$ rezultă o rezistență de izolare de cel puțin $10^{13}\ \Omega$. De obicei, izolarea se execută din teflon sau porțelan, în funcție de temperatura de lucru a detectorului. Pentru a evita condensarea vaporilor de apă, care ar afecta izolarea, camera de ardere a detectorului este încălzită. Totuși, rezistența de izolare poate scădea în timp din cauza depunerii unor produși de descompunere nevolatili, ca atare sau prin adsorbție pe suprafața izolatorului. De exemplu, cînd faza staționară lichidă este un silicon, se formează bioxid de siliciu care adsoarbe vaporii de apă rezultați la ardere. Pentru a se evita asemenea efecte perturbatoare, s-au construit detectori în care izolația nu vine niciodată în contact cu eluentul și cu produșii de descompunere, **[139], (fig. 3.22).**

În timp ce camera de ardere a detectorului poate fi încălzită chiar și peste 300 °C, izolatorul electrodului colector — care este elementul sensibil la temperatură — trebuie păstrat la temperatura normală, așezîndu-l la o distanță suficientă de camera de ardere. Curentul de aer care intră pe deasupra izolatorului în detector, împiedecă pătrunderea produșilor de ardere spre izolator.

Pentru a elimina variațiile de capacitate în circuit, care deranjează stabilitatea liniei de zero, este necesară de asemenea ecranarea perfectă a cablului de legătură între electrodul colector și amplificator.

Detectorul de ionizare cu flacără nu este sensibil la o serie de componente : N_2, O_2, CO, CO_2, H_2O. Acestea nu pot fi analizate cu un detector FID ; în schimb, prezența lor nici nu perturbă funcționarea unui astfel de detector, evident dacă nu sînt în cantități prea mari. Aceasta constituie o caracteristică aparte a detectorilor cu flacără, care, pe această bază, pot fi utilizați pentru analize chiar și în prezența acestor impurități în probă (soluții apoase) sau în eluent, fără ca sensibilitatea și stabilitatea liniei de zero să aibă de suferit.

Orificiul foarte mic al duzei prin care trece eluentul, precum și insensibilitatea detectorului la produșii de combustie care pot difuza înapoi, în flacără, conferă detectorului de ionizare cu flacără o viteză mare de răspuns, care-l face foarte potrivit pentru analize rapide pe coloane capilare.

Detectarea halogenilor și fosforului cu FID este o aplicație interesantă a detectorului cu flacără [140]. Dacă un electrod este tratat cu o soluție alcalină, atunci la ionizarea sodiului, în prezența unor compuși halogenați sau cu fosfor, se înregistrează un curent de io-

Scanned with OKEN Scanner

De cea mai mare importanță este asigurarea unei perfecte izolări a electrodului colector, legat la amplificator, și anume, izolarea trebuie să aibă o rezistență cu cîteva ordine de mărime mai mare decît rezistența ohmică de intrare a detectorului (v. fig. 3.18); aceasta fiind în general $R \approx 10^{10}\ \Omega$ rezultă o rezistență de izolare de cel puțin $10^{13}\ \Omega$. De obicei, izolarea se execută din teflon sau porțelan, în funcție de temperatura de lucru a detectorului. Pentru a evita condensarea vaporilor de apă, care ar afecta izolarea, camera de ardere a detectorului este încălzită. Totuși, rezistența de izolare poate scădea în timp din cauza depunerii unor produși de descompunere nevolatili, ca atare sau prin adsorbție pe suprafața izolatorului. De exemplu, cînd faza staționară lichidă este un silicon, se formează bioxid de siliciu care adsoarbe vaporii de apă rezultați la ardere. Pentru a se evita asemenea efecte perturbatoare, s-au construit detectori în care izolația nu vine niciodată în contact cu eluentul și cu produșii de descompunere, [139], (fig. 3.22).

În timp ce camera de ardere a detectorului poate fi încălzită chiar și peste 300 °C, izolatorul electrodului colector — care este elementul sensibil la temperatură — trebuie păstrat la temperatura normală, așezîndu-l la o distanță suficientă de camera de ardere. Curentul de aer care intră pe deasupra izolatorului în detector, împiedecă pătrunderea produșilor de ardere spre izolator.

Pentru a elimina variațiile de capacitate în circuit, care deranjează stabilitatea liniei de zero, este necesară de asemenea ecranarea perfectă a cablului de legătură între electrodul colector și amplificator.

Detectorul de ionizare cu flacără nu este sensibil la o serie de componente : N_2, O_2, CO, CO_2, H_2O. Acestea nu pot fi analizate cu un detector FID ; în schimb, prezența lor nici nu perturbă funcționarea unui astfel de detector, evident dacă nu sînt în cantități prea mari. Aceasta constituie o caracteristică aparte a detectorilor cu flacără, care, pe această bază, pot fi utilizați pentru analize chiar și în prezența acestor impurități în probă (soluții apoase) sau în eluent, fără ca sensibilitatea și stabilitatea liniei de zero să aibă de suferit.

Orificiul foarte mic al duzei prin care trece eluentul, precum și insensibilitatea detectorului la produșii de combustie care pot difuza înapoi, în flacără, conferă detectorului de ionizare cu flacără o viteză mare de răspuns, care-l face foarte potrivit pentru analize rapide pe coloane capilare.

Detectarea halogenilor și fosforului cu FID este o aplicație interesantă a detectorului cu flacără [140]. Dacă un electrod este tratat cu o soluție alcalină, atunci la ionizarea sodiului, în prezența unor compuși halogenați sau cu fosfor, se înregistrează un curent de io-

Scanned with OKEN Scanner

nizare considerabil mai mare decît în absența acestora, respectiv o sensibilitate mai ridicată (în prezența cloroformului sau a unor compuși cu fosfor creșterea este de 150 ori, respectiv de 300 ori). Practic se procedează în felul următor : deasupra flăcării se montează un

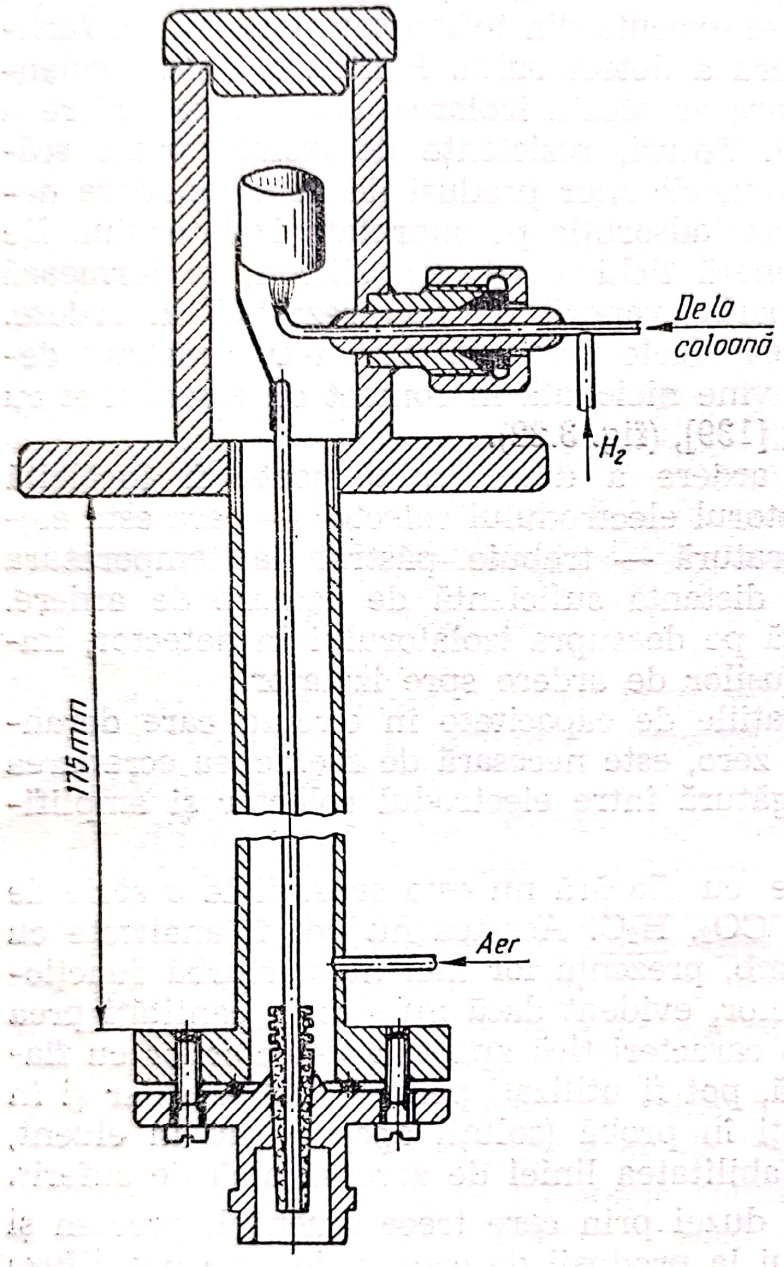


Fig. 3.22. Detaliu de construcție al unui detector de ionizare cu flacără [139].

electrod alcalinizat, la o distanță potrivită încît să se producă volatilizarea sodiului de pe electrod în prezența probei de halogeni, fără să fie însoțită de ionizarea lui ; o a doua flacără se plasează imediat deasupra electrodului ; în acest fel, vaporii de halogenură alcalină intrînd în a doua flacără se ionizează, în timp ce produșii organici deja arși în prima flacără, nu se ionizează în cea de a doua [138].

Scanned with OKEN Scanner

Se realizează astfel un detector cu flacără specific pentru halogeni, cu care pot fi detectate, de exemplu, cantităţi de nanograme (10^{-9} g) de cloroform şi de 10^{-10} g substanţe fosfor-organice, care dau picuri de circa 30 s lăţime.

Au fost concepute şi alte variante de detectori de ionizare termică (detectori termoionici) pentru analiza urmelor de compuşi halogenaţi, cu fosfor şi cu azot [38].

3.2.4. Detectori de ionizare prin iradiere

Ionizarea moleculelor componentelor, între cei doi electrozi ai detectorului, poate fi produsă şi cu ajutorul unei surse radioactive plasată în camera de ionizare. Pe acest principiu se bazează detectorii de ionizare prin iradiere.

3.2.4.1. **Detector cu secţiune de ionizare.** Interacţiunea radiaţiei α şi β cu învelişul electronic al unui atom de gaz întîlnit pe parcurs aduce atomul într-o stare energetică excitată sau poate provoca chiar ionizarea atomului. Secţiunea de ionizare, σ_A, a unui atom este proporţională cu probabilitatea de ionizare a atomului respectiv. Secţiunea de ionizare nu se identifică, însă, cu secţiunea geometrică a atomului, ci este o proprietate atomică a acestuia, care depinde printre altele de configuraţia învelişului lui electronic, şi anume, valoarea σ_A creşte cu creşterea numărului de învelişuri electronice complete şi scade cu creşterea numărului de electroni din învelişul exterior incomplet. Secţiunea de ionizare a unei molecule este, în primă aproximaţie, suma secţiunilor de ionizare ale atomilor moleculei.

Detectorul cu secţiune de ionizare se bazează, în principiu, pe diferenţa secţiunilor de ionizare a componentului şi a eluentului, care sînt proporţionale, conform celor de mai înainte, cu curentul de ionizare în mediile respective [196]. Diferenţa maximă, şi prin urmare sensibilitatea cea mai ridicată a detectorului se obţine utilizînd hidrogen sau heliu ca eluent, pentru că moleculele lor au secţiunea minimă de ionizare. La electrozi se aplică o tensiune corespunzătoare celei de saturaţie, pentru care nu are loc recombinarea ionilor o dată formaţi, cu electronii liberi, şi nici ionizarea moleculelor prin ciocniri cu electroni accelerati în cîmpul electric. În aceste condiţii, intensitatea curentului de ionizare depinde de mărimea secţiunii de ionizare a moleculelor gazului, de numărul n de particule emise de sursa radioactivă într-o secundă în camera de ionizare, de natura şi de energia acestor particule, de lungimea drumului parcurs de acestea în camera de ionizare şi de numărul N de molecule de gaz din cameră. Pe de altă parte, acesta din urmă depinde de presiu-

Scanned with OKEN Scanner

nea p și de temperatura T în camera de ionizare. Astfel că, în final, curentul de saturație dat de eluentul pur cu secțiunea de ionizare σ_e va fi :

$$I_0 = \text{const.} \frac{pn}{T} \sigma_e \tag{3.38}$$

unde constanta de proporționalitate depinde de geometria detectorului. Variația curentului de ionizare în funcție de masa componentului i de analizat injectat în eluent, adică sensibilitatea detectorului raportată la 1 g de component, va fi dată de relația :

$$S_i = \frac{dI}{w_i} = \frac{I_0}{\sigma_e} \frac{\sigma_i - \sigma_e}{w_e} \tag{3.39}$$

unde indicele i se referă la molecula componentului de analizat.

Stabilitatea liniei de zero va fi determinată, în primul rînd, de constanța regimului de presiune și temperatură a gazului în detector ; de asemenea, va depinde de fluctuațiile statistice ale numărului n de particule emise de sursă. Dacă constanta de timp a înregistratorului este t (în s), atunci fluctuațiile statistice ale curentului de fond vor fi de circa :

$$\pm \Delta I_0 = I_0 \frac{2\sqrt{nt}}{nt} = \frac{2I_0}{\sqrt{nt}} \tag{3.40}$$

Oscilațiile liniei de zero vor fi $2\Delta\Gamma_{0,0}$ încît se pot identifica numai picuri cu înălțime mai mare de $2\Delta\Gamma = 2\Delta I_0$. Iar cantitatea minimă de probă, detectabilă în aceste condiții, va fi :

$$Q_0 = \frac{2\Delta\Gamma_0}{S_i} = \frac{2\Delta I_0}{S_i} = \frac{4\sigma_e w_i}{(\sigma_i - \sigma_e)\sqrt{nt}} \tag{3.41}$$

și va depinde numai de mărimea secțiunilor de ionizare ale moleculelor componentului și ale eluentului și de numărul de particule emise.

În tabelul 3.3, se dau valorile secțiunilor de ionizare pentru diferiți atomi. Deoarece, după cum se observă secțiunile de ionizare ale componentelor cu aceeași masă atomică (moleculară) sînt apropiate ca valoare (de exemplu pentru compușii organici), rezultă că acest tip de detector de ionizare este nespecific și ușor de etalonat.

Pentru analize cantitative de mai mare precizie este necesară o etalonare empirică a aparaturii, pentru fiecare tip de component, separat, deoarece secțiunea eficace, σ_i a moleculei nu este pur și simplu suma secțiunilor atomice, σ_A ci depinde și de natura legăturilor între atomii moleculei.

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea minimă de substanță detectabilă cu un detector cu o sursă radioactivă de 10 mC, este de circa 10^{-7} g/s, ceea ce corespunde unei concentrații de component în eluent de circa $2 \cdot 10^{-4}$% vol. Sensibilitatea acestui tip de detector este, deci, mai mică decît a celor-

Tabelul 3.3

Secțiunile de ionizare relative ale atomilor, raportate la hidrogen [196]

Elementul	Secțiunea de ionizare relativă	Elementul	Secțiunea de ionizare relativă
H	1,00	Na	14,3
He	0,694	Si	14,4
Li	8,29	P	13,8
Be	6,31	S	12,8
B	5,02	Cl	11,8
C	4,16	Ar	10,9
N	3,84	Br	18,0
O	3,29	Kr	17,4
F	1,85	J	25,0
Ne	1,75	Xe	24,1

lalte tipuri de detectori de ionizare. Domeniul de liniaritate a semnalului funcție de concentrație poate fi extins pînă la concentrații de 100% component.

Din punct de vedere constructiv, la acest tip de detector trebuie să se țină seama ca volumul camerei de ionizare să fie cît mai mic, pentru a nu afecta rezoluția separării. Deoarece trebuie să se asigure un număr suficient de mare de particule și o bună izolare între electrozi, volumul camerei de ionizare ajunge în general la 1 ml, pentru coloane cu umplutură. S-a reușit însă să se construiască și un detector cu un volum de 8 µl, [174], cu o sursă radioactivă de 200 mC, cu tritiu pe titan.

Pentru a putea măsura variații ale curentului de ionizare de ordinul de mărime $\Delta I_0 \approx 10^{-11}$—$10^{-13}$ A, curentul de fond, I_0, mult mai mare în valoare absolută, trebuie compensat. Aceasta se realizează fie prin cuplarea cu un al doilea detector, identic, spălat cu eluent pur care compensează concomitent și variațiile datorită fluctuațiilor presiunii și tempraturii și datorite impurităților din eluent, fie pur și simplu cu un curent de compensare constant.

Relativa insensibilitate a acestui tip de detector, la variații ale debitului de eluent, îl recomandă cu deosebire pentru cromatografele automate.

Scanned with OKEN Scanner

3.2.4.2. **Detector de ionizare în argon.** Utilizînd argonul ca eluent și creînd în camera de ionizare un cîmp electric de intensitate mai mare, se realizează un tip de detector de ionizare cu o sensibilitate deosebit de ridicată (10^{-11}—10^{-13} g/s), foarte util pentru analize de urme [171].

Dacă energia cinetică a electronului accelerat în cîmp electric este mai mare decît energia de excitare a unei molecule, atunci prin ciocnire cu un astfel de electron, molecula trece într-o stare energetică excitată ; de obicei, molecula nu rămîne mult timp în această stare, și își cedează foarte curînd surplusul de energie, de exemplu prin emisie spontană de fotoni. Există, însă, gaze ale căror molecule aduse în anumite stări excitate nu revin spontan la starea fundamentală, ci numai în urma interacțiunii cu alte molecule ; aceste stări de excitare se numesc stări metastabile. Dacă energia de excitare este mai mare decît energia de ionizare a moleculei respective, atunci are loc ionizarea moleculei.

Argonul are o stare de excitație metastabilă de circa 11,6 eV. Aproape toate substanțele organice au o energie de ionizare sub 11,6 eV. Deci, prin iradiere moleculelor lor vor fi ionizate într-o măsură mult mai mare în prezența atomilor de argon în stare metastabilă, decît la o simplă iradiere în absența acestora. Într-un detector de ionizare în argon, electronii rezultați la ionizarea atomilor de argon prin iradiere, sînt accelerați în cîmpul electric dintre electrozi, căpătînd o energie de 11,6 eV. Prin ciocniri, acești electroni aduc atomii de argon încă neionizați într-o stare de excitare metastabilă. Schema reacțiilor care au loc în detector, și care au ca rezultat semnalul electric, este următoarea :

$$\left.\begin{array}{ll} \text{a)} & \mathrm{Ar}+\beta^- \xrightarrow{15{,}7\ \mathrm{eV}} \mathrm{Ar}^+ + \mathrm{e}^- \\ \text{b)} & \mathrm{Ar}+\mathrm{e}^- \xrightarrow{11{,}6\ \mathrm{eV}} \mathrm{Ar}^* \\ \text{c)} & \mathrm{Ar}^* + \text{impurități} \rightarrow \mathrm{Ar}+\mathrm{M}^+ + \mathrm{e}^- \\ \text{d)} & \mathrm{Ar}^* + \text{component} \rightarrow \mathrm{Ar}+\mathrm{M}^+ + \mathrm{e}^- \end{array}\right\} \quad (3.42)$$

Primele trei procese dau curentul de fond, al patrulea avînd ca rezultat semnalul de detecție. Pentru a obține sensibilitatea ridicată despre care s-a amintit mai înainte, eluentul — argon — trebuie să fie deosebit de pur, deoarece toate impuritățile cu energii de ionizare sub 11,6 eV provoacă o creștere a curentului de fond [reacția (3.42 c)]. Mai trebuie notat, de asemenea, faptul că deoarece electronii rezultați din ionizarea componentului [reacția (3.42 d)] contribuie și ei la excitarea altor atomi de argon, la o anumită concentrație a componentu-

Scanned with OKEN Scanner

lui poate începe o reacție în lanț și, ca urmare, o bruscă creștere a curentului de ionizare. Acest efect este cauza domeniului restrîns de liniaritate a detectorului (limita superioară la circa 10^{-7} g/ml). De asemenea, la concentrații foarte mari de component, sensibilitatea detectorului scade din nou, energia cinetică a electronilor fiind absorbită în majoritate de moleculele componentului înainte ca electronii să excite, prin ciocniri, atomii de argon (fig. 3.23).

Curentul de ionizare într-un astfel de detector este dat de relația [44] :

$$I = \frac{cA(x+y)+Bx}{cA\{1-a\exp[b(U-1)]\}+B} \qquad (3.43)$$

în care U este tensiunea aplicată la detector ; x — concentrația de particule β^- ; y — concentrația inițială de atomi metastabili de argon ; c — concentrația componentului, iar A, B, a și b sînt constante. Tensiunea optimă de lucru depinde de geometria detectorului și este, în general, cuprinsă în domeniul 800—2 000 V.

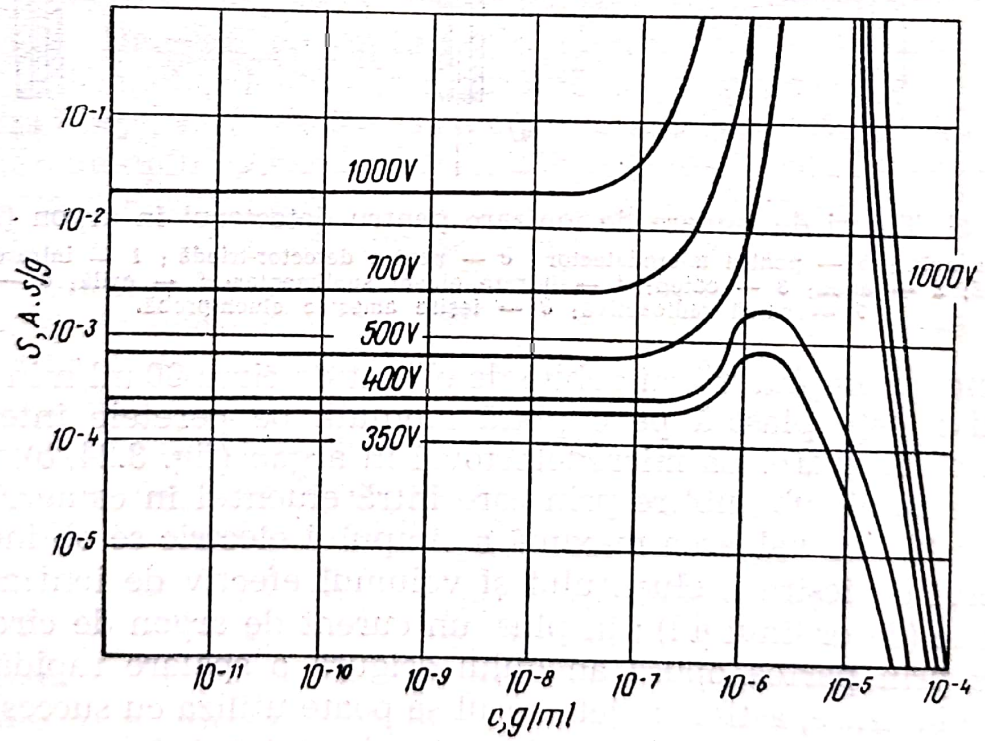


Fig. 3.23. Dependența sensibilității unui detector de ionizare în argon, de concentrația componentului [21].

Din cauza domeniului îngust de liniaritate, detectorul de ionizare în argon este utilizabil în special la determinarea unor cantități foarte mici de substanțe prezente în proba de analizat.

Scanned with OKEN Scanner

Principiile constructive și de montaj electric sînt aceleași ca și pentru detectorul cu secțiune de ionizare. Cele mai frecvente tipuri de camere de ionizare sînt prezentate în fig. 3.24 [172]. Tipul simplu (fig. 3.24, *a*), are un volum de cîțiva cm^3, corespunzător utilizării lui

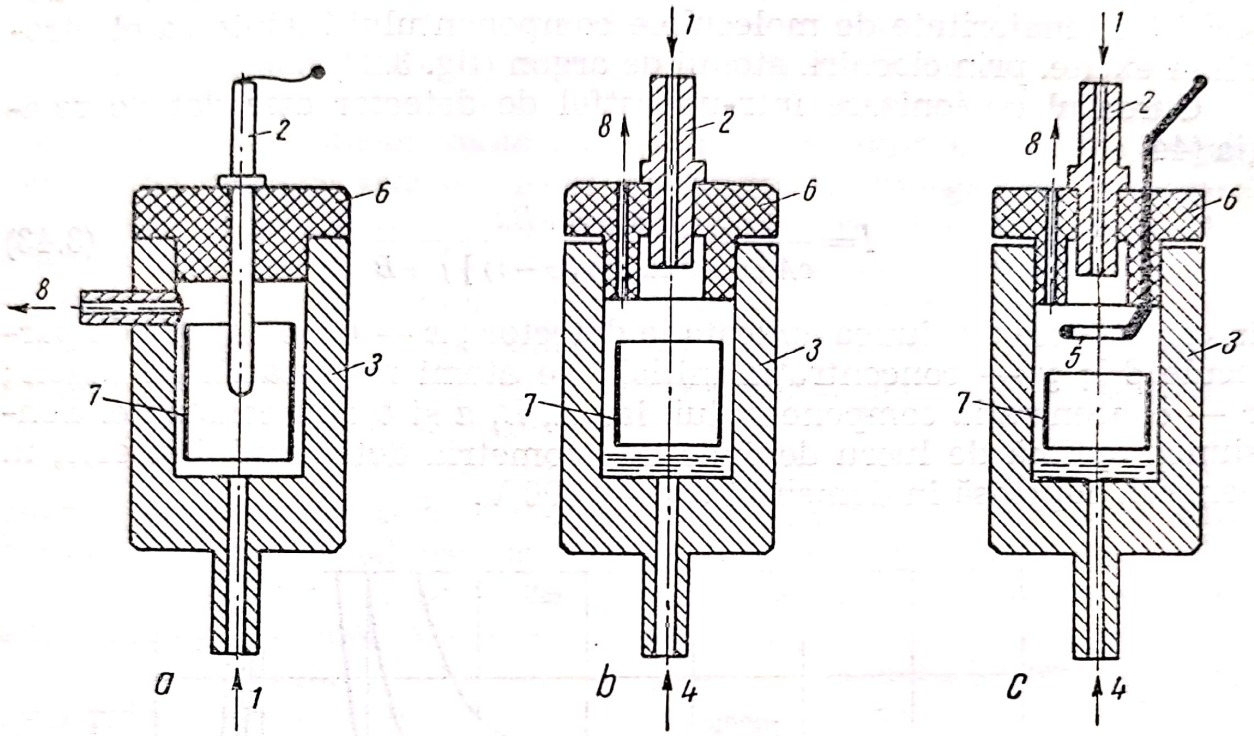


Fig. 3.24. Tipuri de camere de ionizare pentru detectorul în argon [172] :
a — tipul simplu ; *b* — pentru microdetector ; *c* — pentru detector-triodă ; *1* — intrare amestec eluent-probă; *2* — anod; *3* — catod; *4* — intrare eluent suplimentar; *5* — grilă; *6* — izolator; *7* — sursă radioactivă; *8* — ieșire amestec eluen-probă.

la coloane cu umplutură cu debite de eluent de circa 60 ml/min ; sursa redioactivă este plasată pe o placă montată pe peretele interior al camerei de ionizare. La microdetectorul în argon (fig. 3.24, *b*), anodul are forma unui tub subțire prin care intră eluentul în camera de ionizare ; astfel că valoarea maximă a cîmpului electric se obține chiar în punctul de ieșire a eluentului și volumul efectiv de ionizare este foarte mic (de ordinul μ l) ; în plus, un curent de argon de circa 3 l/h introdus prin partea opusă anodului asigură o spălare rapidă a camerei de ionizare, astfel că detectorul se poate utiliza cu succes cuplat cu coloane capilare sau foarte înguste. Detectorul în argon-triodă (fig. 3.24, *c*) este prevăzut cu un al treilea electrod, în formă de inel, așezat între anod și catod, care colectează numai ionii produși prin ionizarea componentului, în timp ce ionii produși prin bombardarea atomilor de argon cu electroni accelerați, sînt colectați de catod ; în felul acesta se separă, parțial, curentul de ionizare dat de compo-

Scanned with OKEN Scanner

nent, de curentul de fond cu fluctuații statistice, ceea ce conferă detectorului o sensibilitate ridicată.

Folosind ca eluent heliul extrem de pur, în locul argonului, detectorul poate fi utilizat la aceeași sensibilitate și pentru analiza gazelor permanente, deoarece heliul prezintă o stare de excitație metastabilă cu o energie mai ridicată decît energia de ionizare a aproape tuturor substanțelor.

Este important de reținut faptul că excitarea moleculelor de argon sau de heliu se poate face nu numai sub acțiunea radiației, ci și prin inițierea unei descărcări auto-întreținute în gaz, la o diferență de potențial pînă la circa 1 400 V, [138]. În acest caz, curentul de fond crește pînă la 10^{-7}—10^{-6} A, față de 10^{-10}—10^{-8} A în cazul utilizării unei surse radioactive, ceea ce permite utilizarea unor simple înregistratoare potențiometrice, fără amplificarea prealabilă. Aceasta, plus renunțarea la sursa radioactivă, constituie un avantaj însemnat. În schimb, acest mod de lucru prezintă dezavantajul depunerii unor cantități mai mari de produși de descompunere pe anod — de exemplu bioxid de siliciu din fazele staționare care conțin siliciu.

3.2.4.3. **Detector cu captură de electroni.** Cu excepția gazelor inerte, toate moleculele în fază gazoasă au proprietatea de a adiționa electroni liberi, într-o măsură mai mare sau mai mică. La hidrocarburi, de exemplu, această proprietate este mai puțin pronunțată în schimb, la derivații halogenați este extrem de pronunțată. Pe această însușire a moleculelor de gaz se bazează detectorul specific de ionizare cu captură de electroni [170, 173]. Ca și în cazul detectorului cu secțiune de ionizare, eluentul (azot) este iradiat de la o sursă radioactivă (tritiu, ^{63}Ni). Datorită mobilității ridicate a electronilor liberi, nu are loc recombinarea lor cu ionii pozitivi. Aplicînd un cîmp electric slab între electrozi, toți ionii formați prin iradiere pot fi colectați. În prezența unor molecule cu afinitate ridicată pentru electroni se formează ioni negativi prin captarea electronilor liberi. Ionii negativi formați se recombină cu ionii pozitivi, de 10^5—10^8 ori mai ușor decît electronii liberi. Din cauza recombinării ionilor înainte de a ajunge la electrozi, are loc o scădere remarcabilă a curentului. Semnalul detectorului este aproximativ proporțional cu produsul dintre concentrație și puterea de adiție a electronilor liberi de către moleculele componentului [54].

Limita de sensibilitate a acestui tip de detector, pentru compuși organici cu mai mulți atomi de halogeni în moleculă, este de circa $Q_0 = 10^{-14}$ g/s.

Detectorul cu captură de electroni este foarte util pentru analiza urmelor de insecticide. El are, de asemenea, un rol foarte important

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.4

Caracteristicile principalilor detectori de ionizare

Detectorul	Metoda de ionizare	Tipul	Impedanța Ω	Sensibilitate g/s	Domeniul de liniaritate	Limita de temperatură °C	Utilizarea
Ionizare prin flacără	Flacără H_2—O_2 2 000 °C	Universal	10^{14}	$5 \cdot 10^{-13}$	10^7	400	Compuși organici
Argon	$Ar + A^+$ Componentul → ion	Universal	$2 \cdot 10^{10}$	10^{-13}	10^6	300	Molecule cu potențial de ionizare 11,4 eV
Cu captură de electroni	$N_2 + e^-$ $e^- +$ componentul provoacă pierdere de ioni	Selectiv	$3 \cdot 10^9$	10^{-14}	$5 \cdot 10^2$	200 (^3H) 350 (^{63}Ni)	Molecule cu afinitate electronică
Ionizare prin flacără cu alcalii	Flacără H_2—O_2 în prezența alcaliilor la 1 600 °C	Selectiv	10^{14}	$5 \cdot 10^{-13}$	10^3	300	Compuși cu halogeni, fosfor sau azot
Heliu	$He + H^+$ Componentul → ion	Universal	$7 \cdot 10^8$	10^{-14}	$5 \cdot 10^3$	100	Molecule cu potențial de ionizare 19,6 eV

Scanned with OKEN Scanner

la identificarea componentelor necunoscute, deoarece prin creşterea treptată a tensiunii la electrozi se detectează numai componentele din ce în ce mai electronegative (§. 2.9).

Există şi aici diferite variante constructive ; de obicei se utilizează camere de ionizare de tipul celor de la detectorii de ionizare în argon şi cu curent de fond de circa 10^{-8} A. Cîmpul electric între electrozi poate fi continuu [22], sau pulsant [179].

Tabelul 3.4 prezintă o succintă trecere în revistă a principalelor caracteristici ale detectorilor de ionizare cel mai frecvent utilizaţi în prezent [74].

3.2.5. Alte tipuri de detectori

Se cunosc şi o serie de alte metode de detecţie, bazate pe cele mai diferite proprietăţi fizico-chimice ale componentelor [21, 90]. Unele dintre acestea au jucat un rol mai însemnat la începutul dezvoltării cromatografiei în fază gazoasă, altele îşi vor putea găsi aplicaţii practice mai importante în viitor, în special ca detectori specifici pentru diverse clase de substanţe. Fără a putea epuiza aici acest subiect, se vor aminti pe scurt, încă cîteva dintre principiile de detecţie descrise în literatura de specialitate.

Detecţia pe baza densităţii gazelor. Diferenţa de densitate între gazul de referinţă — eluent, şi gazul de măsură — amestecul eluent şi probă, poate produce o variaţie a debitului de eluent dacă cele două curente de gaz sînt cuplate într-un montaj în punte. Detectorul — „balanţă de densitate a gazelor“ [179] este construit pe acest principiu, diferenţa de densitate (debit) fiind transformată în semnal electric.

Avantajul acestui tip de detector constă în relaţia de proporţionalitate directă dintre sensibilitatea detectorului şi masa moleculară a componentului, astfel încît nu este necesară o etalonare prealabilă [257].

Detectori bazaţi pe căldura de ardere a gazelor. Sensibilitatea catarometrelor cu filament de platină poate fi mărită considerabil dacă filamentul este catalitic activ pentru arderea componentului de analizat ; în acest caz, căldura de ardere degajată în celulă ridică temperatura filamentului şi provoacă o dezechilibrare a punţii detectorului [227].

Pe baza efectului caloric al procesului de ardere a compenentelor au fost construiţi detectori care măsoară variaţia de temperatură a unei flăcări în prezenţa componentelor, cu ajutorul unui termocuplu [231].

Scanned with OKEN Scanner

Ionizarea în cîmp electric de înaltă frecvenţă. Excitarea atomilor de gaz eluent (argon sau heliu) poate fi provocată şi cu ajutorul unui cîmp electric de înaltă frecvenţă. Diferitele variante ale acestor detectori, — cu „descărcare prin radio-frecvenţă", cu „fotoionizare" etc. —, au proprietăţi asemănătoare celorlalte tipuri de detectori de ionizare. Avantajul lor constă, în primul rînd, în evitarea utilizării sursei radioactive pentru ionizare [138].

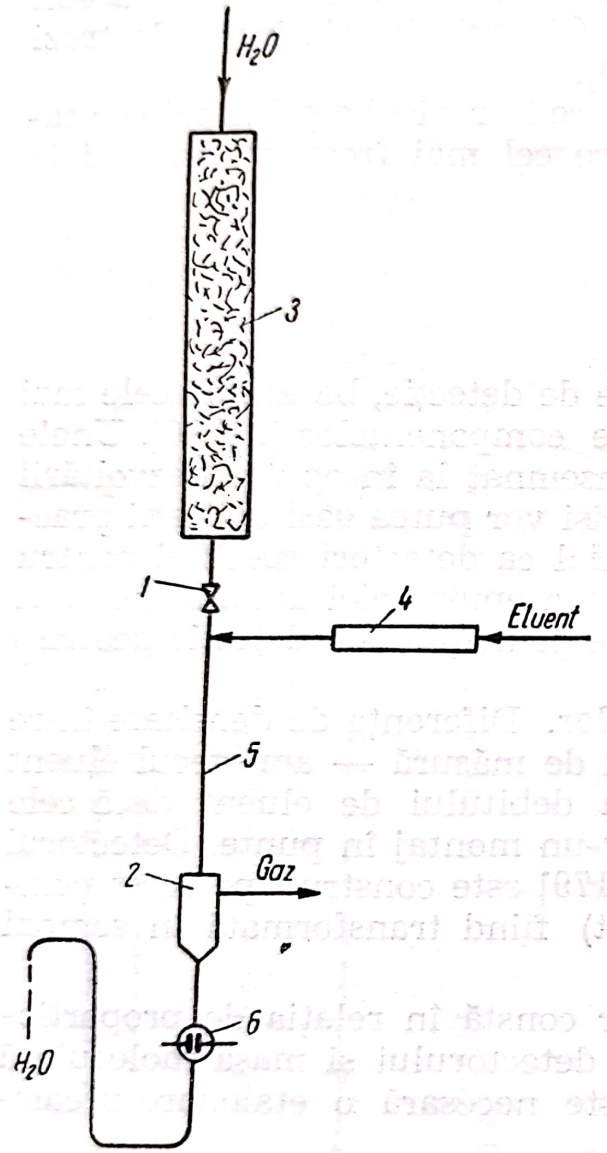


Fig. 3.25. Schema de principiu a unui detector de conductibilitate electrolitică :

1 — robinet; *2* — separator gaz-apă; *3* — coloană cu schimbători de ioni în strat mixt; *4* — microcuptor; *5* — capilară de contact apă-eluent; *6* — celulă de măsurat.

Detecţia pe baza proprietăţilor electrochimice. O serie întreagă de metode de detecţie se bazează pe variaţia proprietăţilor electrochimice ale unei soluţii, cu compoziţia ei. Prin titrări potenţiometrice şi coulombmetrice directe sau indirecte, se pot identifica, calitativ şi cantitativ, componentele cu proprietăţi acide (CO_2, SO_2, HCl, acizi organici, mercaptani etc.), bazice (NH_3, amine) sau cu diferite grupe funcţionale (de exemplu legături duble [168, 38]). Aceste metode specifice pot fi extinse la detectarea tuturor substanţelor organice, dacă se ard componentele din probă, la bioxid de carbon.

Un detector sensibil la bioxid de carbon şi la alte gaze care disociază în apă se bazează în principiu pe măsurarea variaţiei conductibilităţii electrolitice a unui curent de apă, demineralizat într-o coloană cu schimbători de ioni, în funcţie de prezenţa acestor componente (fig. 3.25), [207]. Datorită conductibilităţii foarte scăzute a apei deionizate şi prin utilizarea unui microcuptor de combustie a componentelor la bioxid de carbon şi a unei celule de măsură cu volum mic (3 mm^3), detectorul are o sensibilitate foarte mare (10^{-10} g/ml pentru CH_4, CO_2, CO) şi poate fi utilizat cu succes la analize cromatografice

Scanned with OKEN Scanner

pe coloane capilare [203, 204]. Utilizînd, în locul cuptorului de ardere pe oxid de cupru, un alt tub de reacție, detectorul poate fi făcut specific pentru diferite substanțe. De exemplu, utilizînd un tub de reacție cu clorură de paladiu, detectorul a fost folosit pentru detectarea hidrogenului sub formă de acid clorhidric, atingîndu-se o sensibilitate de 10^{-13} g/ml [191]. Alte variante ale aceluiași detector sînt aplicabile la analiza compușilor halogenați și cu azot [34, 35]. Principala calitate a acestor detectori este simplitatea lor de construcție, deoarece măsurarea variațiilor de conductibilitate electrolitică nu necesită o aparatură complicată.

O serie de *alte metode de detecție* se bazează pe variația vitezei de propagare a sunetului, pe variația constantei dielectrice, a potențialului de suprafață al unui metal în contact cu componentul gazos, a căldurii de adsorbție, a viscozității etc. — cu compoziția mediului ; de asemenea, pe măsurarea radioactivității unor produși marcați etc. Cel mai simplu și ieftin detector, care a fost descris pînă acum, este detectorul integral al lui Janak [128]. În acest detector componentele separate sînt colectate de o microbiuretă (azotometru) după absorbția eluentului — bioxid de carbon — într-o soluție de hidroxid de potasiu.

Cuplarea cromatografiei cu alte metode de analiză. Utilizarea *spectrometrelor de masă* ca detectori, în combinație cu coloane cromatografice a găsit o largă aplicare practică și este extrem de avantajoasă pentru identificarea compușilor unui amestec foarte complex. Deoarece spectrometrul consumă numai o fracțiune mică din debitul de eluent (circa 10^{-3} ml/s), el se poate cupla în paralel și cu alți detectori, atît la coloane cu umplutură cît și la coloane capilare. Condiția care trebuie realizată este acoperirea unui domeniu larg de mase moleculare, în timpul foarte scurt (de ordinul secundelor) de eluare a unui component din coloana capilară. Prin montarea unei duze corespunzătoare, înaintea sursei de ioni a spectrometrului, se separă parțial eluentul (heliu) de component, ceea ce mărește considerabil sensibilitatea detecției. Spectrometrul de masă poate fi întrebuințat și ca detector selectiv pentru anumite substanțe, prin fixarea lui la o masă constantă.

O altă combinație utilă este cuplarea cromatografiei cu *spectrometria în infraroșu.* Se poate proceda în două variante :

— colectarea componentelor separate în coloană și identificarea lor cu ajutorul analizei IR ;

— trecerea continuă a eluentului prin cuva spectrometrului, urmărind intensitatea absorbției într-un anumit domeniu de frecvență.

Scanned with OKEN Scanner

Rolul pe care îl joacă cantitatea și modul de introducere a probei în cromatograf, din punct de vedere al eficacității separării și al preciziei analizei cantitative, a fost subliniat în Cap. 2 (§.2.3).

3.3.1. Introducerea probelor gazoase

Se folosește, în general, sistemul „by-pass" : prin comutarea unui robinet, eluentul este obligat să spele un volum de mărime determinată în care se află proba de gaz la presiune și temperatură constante și pe care o transportă mai departe în coloana cromatografică (fig. 3.26). Volumul de probă poate fi convenabil ales variind dimensiunile tubului respectiv *(I)*. Trebuie asigurată etanșeitatea robinetului, mai ales dacă se lucrează cu hidrogen.

Pentru o funcționare de lungă durată fără întreținere, este avantajos, un sistem de microventile cu membrană legate într-o schemă de tipul celei reprezentate în fig. 3.27, [117]. Putînd fi ușor acționat pneumatic sau mecanic, un asemenea dispozitiv se pretează pentru automatizarea introducerii probei. Se pot concepe scheme cu mai

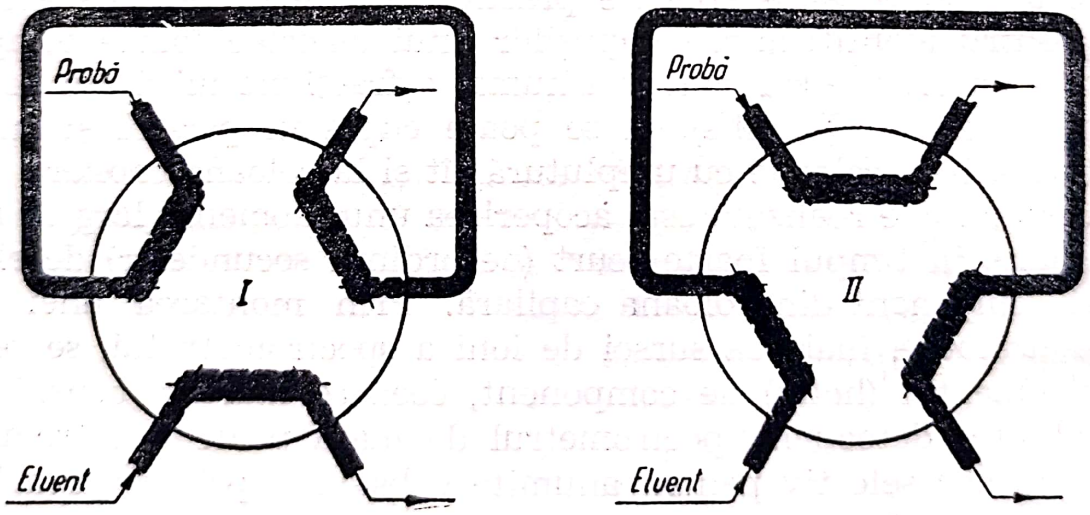


Fig. 3.26. Robinet „by-pass" pentru introducerea probelor de gaz.

multe microventile, care permit introducerea alternativă a mai multor probe diferite de gaze [221].

Introducerea probelor gazoase prin injectare cu siringa în curentul de eluent nu este, în general, recomandabilă. Se poate totuși

utiliza, dacă cantitatea disponibilă de probă este prea mică pentru a putea spăla un volum de „by-pass“ ; în acest caz, trebuie asigurată însă o etanşeitate perfectă a pistonului seringii.

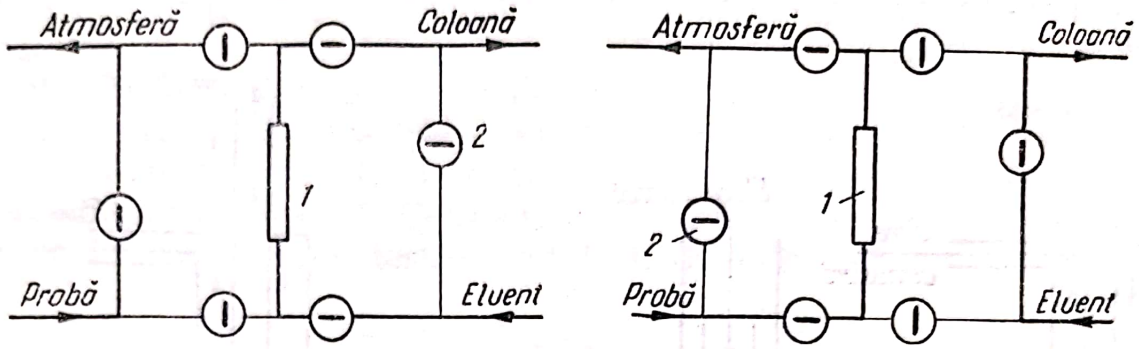


Fig. 3.27. „By-pass“ cu microventile :
1 — volum de probă; *2* — microventile.

Pentru introducerea probelor de gaz în coloane capilare, între dispozitivul de introducere şi coloană se intercalează un divizor de debit (v. în continuare).

3.3.2. Introducerea probelor lichide

Introducerea probelor lichide în coloane obişnuite. Aceasta se face aproape în exclusivitate cu ajutorul unor microsiringi, livrate de către diferite firme (Hamilton, Zimmermann). Cantităţile de probă introduse astfel pot fi de ordinul microlitrilor sau al fracţiunilor de microlitru, reproductibilitatea dozării fiind pînă la ±0,5—1%.

Pentru dozări foarte precise a unor probe lichide se pot folosi capilare scurte de sticlă închise, care conţin o cantitate cunoscută de probă şi se sparg, după introducerea în circuitul eluentului.

Sistemul de „by-pass“ poate fi aplicat şi la introducerea probelor lichide (de exemplu varianta „microdipper“ [246]). Reproductibilitatea dozării este însă mai puţin fidelă, din cauza volumului foarte mic care trebuie injectat şi a evaporării prea lente a probei.

Viteza de evaporare a probei lichide injectate are un rol important în obţinerea unei rezoluţii maxime. De aceea, zona în care se injectează proba se menţine la o temperatură puţin mai mare decît a coloanei. De asemenea, pentru a realiza o suprafaţă de evaporare cît mai mare şi o capacitate calorică suficientă pentru ca temperatura să nu scadă în timpul evaporării, se pot introduce în evaporator bile de oţel inoxidabil.

Introducerea probelor lichide în coloane capilare. Cantităţile mici (1—10 μg) de probă necesare pentru coloanele capilare nu pot fi do-

Scanned with OKEN Scanner

zate exact pe cale directă. Pentru aceasta se folosesc divizorii de debit („splitter"), cu ajutorul cărora se introduce în coloană numai o fracțiune din debitul de eluent în care s-a injectat proba, această fracțiune purtînd 0,01—10% din cantitatea totală de probă evaporată.

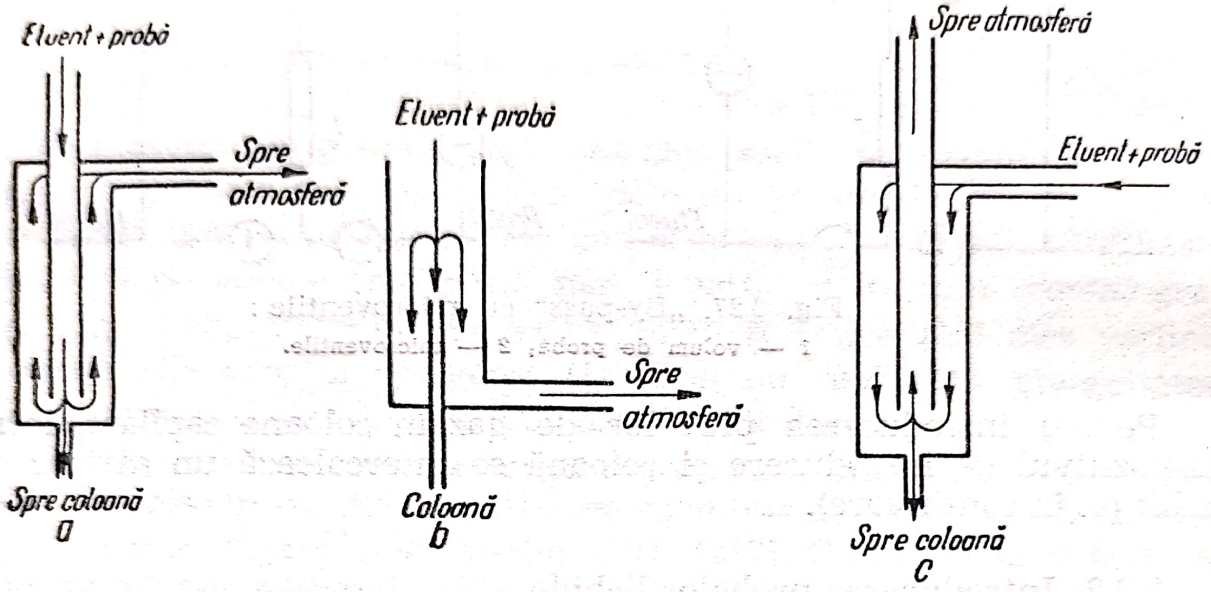


Fig. 3.28. Divizoari de debit

În fig. 3.28 se dau cîteva scheme de realizare a unui divizor de debit. Pe calea directă, deschisă spre atmosferă, printr-o capilară îngustă circulă eluentul în care s-a injectat și s-a evaporat proba; în ramificație, se plasează coloana capilară. Dimensiunile capilarei determină raportul între debitul de eluent, F_c, care intră în coloană și debitul F_v care iese în atmosferă prin capilară:

$$\frac{F_c}{F_v} = \frac{L_v}{L_c}\left[\frac{r_c}{r_v}\right]^4 \qquad (3.44)$$

unde L și r sînt lungimi, respectiv raze, indicele „v" se referă la capilară, iar indicele „c" la coloană. Măsurînd, cu un debitmetru cu săpun de exemplu, debitele F_c și F_v, se determină cantitatea de probă introdusă în coloană, din cantitatea totală injectată în divizor.

S-a constatat însă că, în divizor se poate produce un efect de fracționare a componentelor probei dacă punctele lor de fierbere variază mult [25]. Analizînd un amestec de hidrocarburi (C_7—C_{16}), dozat cu un divizor de tipul celui reprezentat în fig. 3.28, *a*, *b*, s-a constatat că fracțiunea introdusă în coloană este îmbogățită în componentele mai grele; cu un divizor de tipul celui reprezentat în

fig. 3.28, c — efectul de fracționare este invers. Efectul de fracționare se bazează, în aceste cazuri, pe diferența de energie cinetică a moleculelor cu masă diferită : moleculele cu energie cinetică mai mică deviază mai ușor de la direcția lor de mișcare. Pentru a evita asemenea fracționări și pentru a înlesni evaluarea cantitativă a rezultatelor cu metoda interpolării (v. §.2.9), s-a construit un divizor de debit în care efectele de fracționare sînt compensate [25] (fig. 3.29). Tubul central prin care trece amestecul eluent — probă se găurește, obținîndu-se orificiul *1*, și se subțiază deasupra acestei găuri, obținîndu-se strangularea *2*. Componentele ușoare îmbogățite în curentul care se îndreaptă spre ieșire, sînt întîi deviate în dreptul orificiului

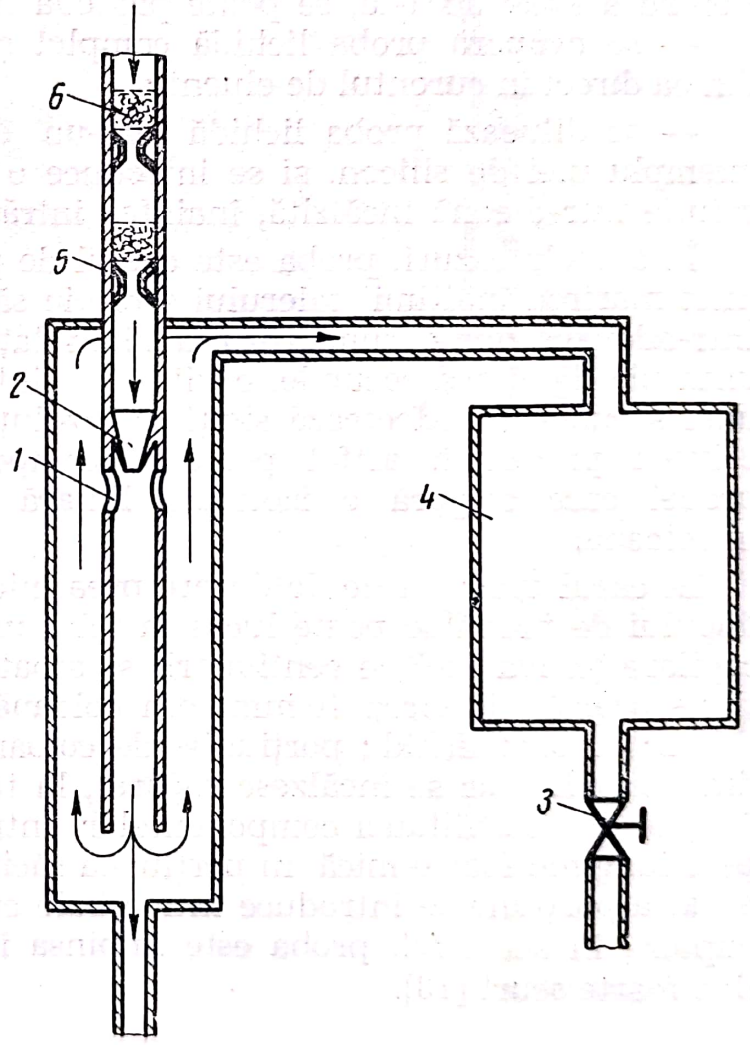


Fig. 3.29. Divizor de debit care compensează efectul de fracționare [25] :

1 — orificiu lateral; *2* — strangulare; *3* — robinet cu ac; *4* — tampon de gaz; *5* — șicane; *6* — șpan metalic.

și apoi antrenate din nou în tubul central. În felul acesta, fracționarea produsă la intrarea în coloană este compensată în partea superioară a divizorului. Raportul celor două debite se stabilește cu ajutorul unui robinet cu ac *3* și este menținut constant datorită tamponului de gaz *4*, care elimină variațiile de presiune din cauza dopu-

Scanned with OKEN Scanner

lui de probă în regiunea strangulării curentului de gaz. Prevăzînd evaporatorul cu cîteva șicane 5 și cu șpan metalic 6, se mărește suprafața de contact gaz-tub, asigurîndu-se o evaporare mai rapidă și mai uniformă. Alegînd corespunzător debitul de eluent, în funcție de dimensiunile divizorului, se poate realiza un timp suficient de scurt (~1 s) de introducere a probei, care să nu afecteze rezoluția separării (viteza eluentului în divizor nu trebuie să fie sub 1 m/s). Lucrînd cu un astfel de divizor, s-a obținut o reproductibilitate relativă a dozării probei de ±1%, cînd raportul debitelor variază între 1 : 200 și 1 : 5 000, fără să apară un efect de fracționare.

Utilizarea unui splitter complică în orice caz modul de lucru. Pentru a evita aceasta, se poate proceda într-un alt mod :

— se evaporă proba lichidă complet și se introduce o fracțiune din ea direct în curentul de eluent ;

— se diluează proba lichidă într-un dizolvant greu volatil, de exemplu ulei de silicon, și se introduce o porțiune mică din această soluție într-o zonă încălzită, înaintea intrării în coloană.

În ambele cazuri, proba este destul de rapid introdusă în coloană, încît mărirea înălțimii talerului teoretic să nu fie semnificativă [36]. Într-adevăr, după cum rezultă din relația (2.162), la o înălțime a unui pic de cîteva secunde, o viteză de introducere a probei în jurul unei secunde nu afectează simțitor rezoluția. În plus, micșorarea rezoluției provocată astfel poate fi compensată prin diluția mare a probei care asigură o izotermă liniară de repartiție la intrarea în coloană.

În cazul unor viteze de dozare prea mici, pentru a reduce lățimea dopului de probă se poate lucra în felul următor : o parte a coloanei capilare (cîțiva zeci de centimetri) se scoate din termostat, iar o porțiune scurtă (de circa 10 mm) din coloană se introduce într-un vas Dewar cu azot lichid ; porțiunile de coloană de la intrarea și ieșirea din vasul Dewar se încălzesc separat, la temperaturi care variază în funcție de volatilitatea componentelor. Întreaga probă se acumulează pe o lungime foarte mică, în porțiunea răcită a coloanei. După dozare, această porțiune se introduce într-o baie cu apă fierbinte sau într-un cuptor ; în acest fel, proba este împinsă în coloană sub forma unui dop foarte scurt [13].

3.3.3. Introducerea probelor solide

Dozarea fără descompunerea probei. Probele solide, care pot fi topite și evaporate rapid în evaporator, fără a se descompune (parafine, ceară) se pot introduce cu ajutorul unui dispozitiv de tipul celui din fig. 3.30, [52]. Proba topită se dispune pe un spațiu de cîțiva

Scanned with OKEN Scanner

milimetri în capilara de injectare încălzită, la o distanță de cîțiva centimetri de ieșirea din capilară ; porțiunea inferioară a capilarei se curăță cu grijă. Scurt timp după cuplarea în circuit a robinetului cu capilara și după topirea probei (ceea ce se constată prin tatonări),

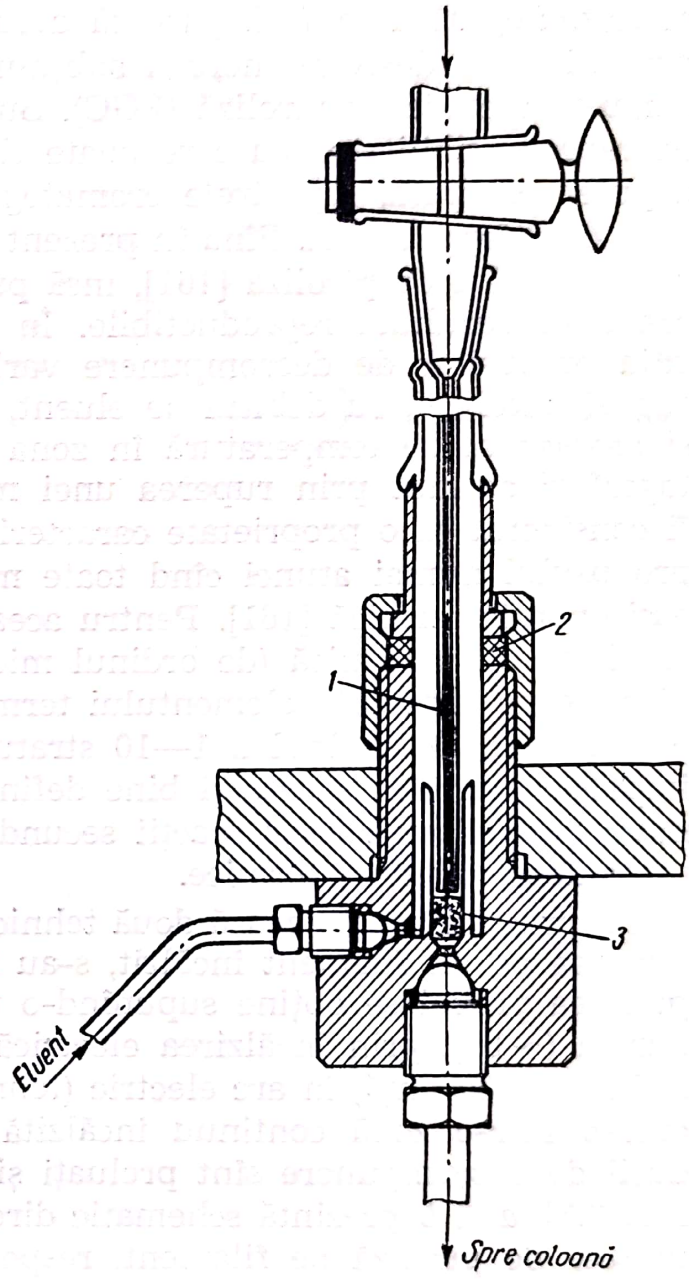


Fig. 3.30. Dispozitiv pentru introducerea probelor solide :

1 — probă; *2* — garnitură din cauciuc sintetic; *3* — spațiu de evaporare.

cu ajutorul unui jet slab de gaz sub presiune se împinge proba topită, lichidă, în evaporator. Deoarece presiunea parțială a componentelor probei în injector este joasă, acesta poate fi încălzit la o temperatură cu 200 °C sub punctul de fierbere al componentelor la presiune atmosferică, fără să se producă cracarea lor sau oxidarea cu urme

Scanned with OKEN Scanner

de oxigen din eluent. În cazul coloanelor capilare, se mai intercalează în circuit și un divizor de debit.

Alte sisteme de introducere a probelor solide lucrează pe principiul micro-dipperului [221].

Dozarea cu descompunerea probei (piroliză). Domeniul de aplicare al cromatografiei în fază gazoasă a fost extins și asupra analizei produșilor de descompunere a substanțelor solide (v. §.2.10), elaborîndu-se metoda cu piroliză (PGC). Succesul acestei metode depinde de reproductibilitatea cu care poate fi făcută piroliza probei pentru a putea compara, „spectrele cromatografice" ale unui produs, obținute de diferiți autori. Pînă în prezent s-au conceput un număr mare de dispozitive de piroliză [161], însă puține dintre ele permit obținerea unor rezultate reproductibile. În majoritatea cazurilor, compoziția produșilor de descompunere variază cu cantitatea de probă supusă pirolizei, cu debitul de eluent, cu temperatura, cu geometria și gradientul de temperatură în zona de piroliză. „Spectrul cromatografic" obținut prin ruperea unei molecule excitată termic poate fi considerat ca o proprietate caracteristică a structurii moleculare a produsului numai atunci cînd toate moleculele probei primesc aceeași energie termică [161]. Pentru aceasta trebuie ca proba să fie în cantitate cît mai mică (de ordinul microgramelor), încît să se poată dispune pe suprafața elementului termic într-un strat foarte subțire (sub 250 Å), de ordinul a 1—10 straturi moleculare și să primească impulsuri termice scurte și bine definite. Astfel, se reduce la minimum posibilitatea unor reacții secundare între radicalii rezultați în urma descompunerii termice.

În practică se utilizează două tehnici diferite de piroliză : descompunerea pe un filament încălzit, s-au într-un microreactor. Descompunerea probei se obține supunînd-o unei încălziri de foarte scurtă durată (~1 s), prin încălzirea electrică a filamentului, prin inducție la înaltă frecvență, în arc electric (tehnica impulsurilor) sau introducînd-o într-o zonă continuu încălzită (microreactor) din care produșii de descompunere sînt preluați și purtați de eluent în coloană. Fig. 3.31, *a* și *b* prezintă schematic direcția transferului termic într-o unitate de piroliză pe filament, respectiv într-un microreactor ; iar fig. 3.32, *a, b* reprezintă profilul de temperatură în unitățile respective.

În dispozitivele de piroliză cu filament, proba este depusă, sub forma unui film foarte subțire, pe o porțiune a sîrmei metalice cilindrice care constituie filamentul ; depunerea se face introducînd sîrma în soluția substanței respective într-un dizolvant corespunză-

Scanned with OKEN Scanner

temperatură (fig. 3.32, *a*) care se creează în dispozitiv : temperatura scade brusc la distanță de filament, ceea ce împiedică producerea unor reacții secundare nedorite ; de asemenea, transferul termic rapid de la filamentul cald (circa 800 °C) la toate moleculele din stratul subțire de probă asigură o bună reproductibilitate a pirolizei. Principalul dezavantaj al metodei este faptul că nu poate fi aplicată la analiza substanțelor insolubile, care nu pot fi depuse în film sub-

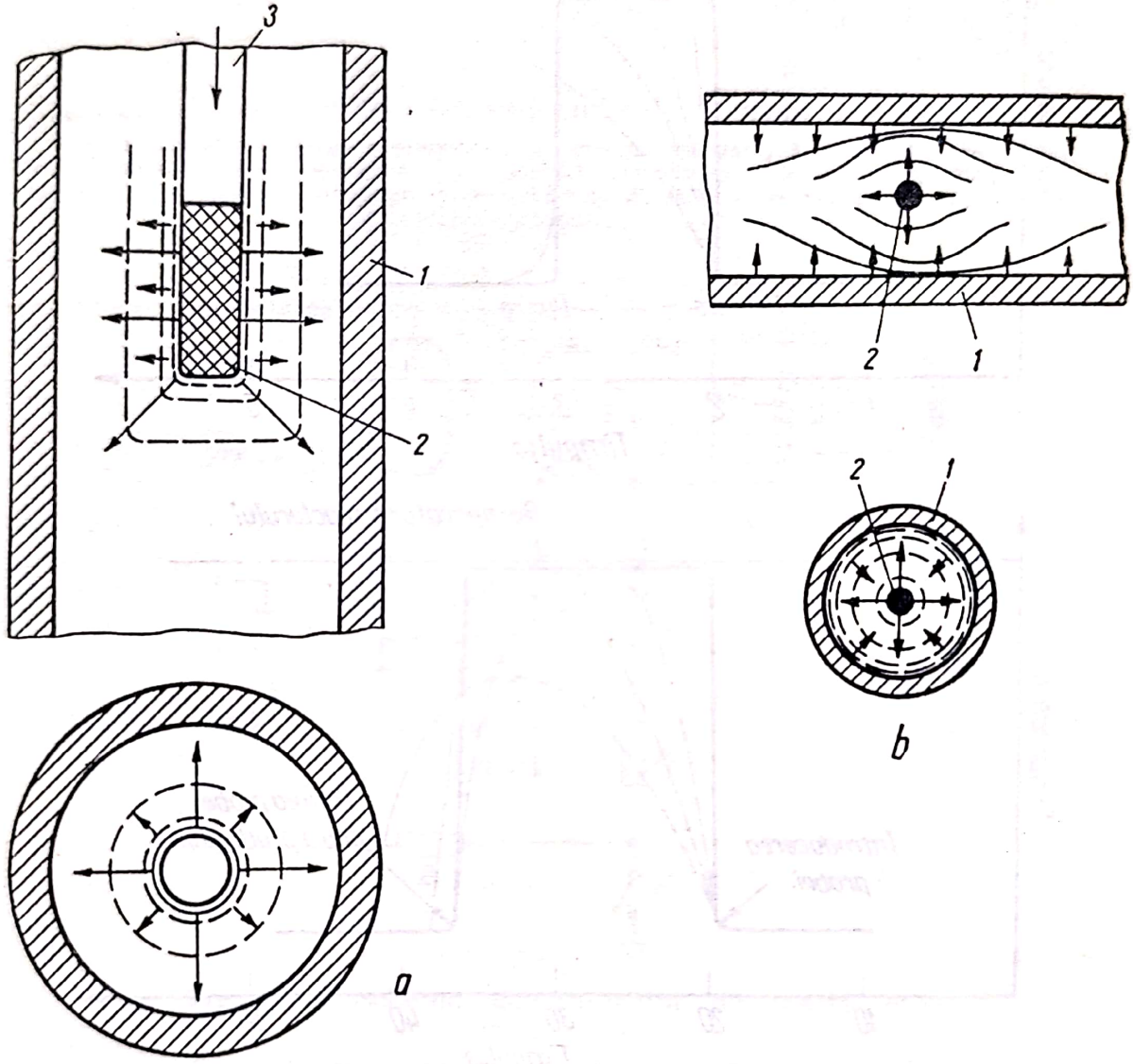


Fig. 3.31. Schema unei unități de piroliză [161] :
a — cu filament; *b* — microreactor; *1* — perete; *2* — probă; *3* — filament.

tor. Filamentul este așezat pe axa centrală a tubului prin care circulă eluentul, astfel că acesta antrenează produșii rezultați prin cracarea termică a probei și îi introduce în coloana cromatografică. Acest mod de lucru este cel mai avantajos datorită profilului de

Scanned with OKEN Scanner

ţire pe filament, şi de asemenea, că necesită o sensibilitate mare a detectorului pentru micro- şi submicro- cantităţi de probă.

În astfel de cazuri se foloseşte tipul continuu de dispozitiv de piroliză (microreactor) : proba se introduce în cuptorul încălzit la

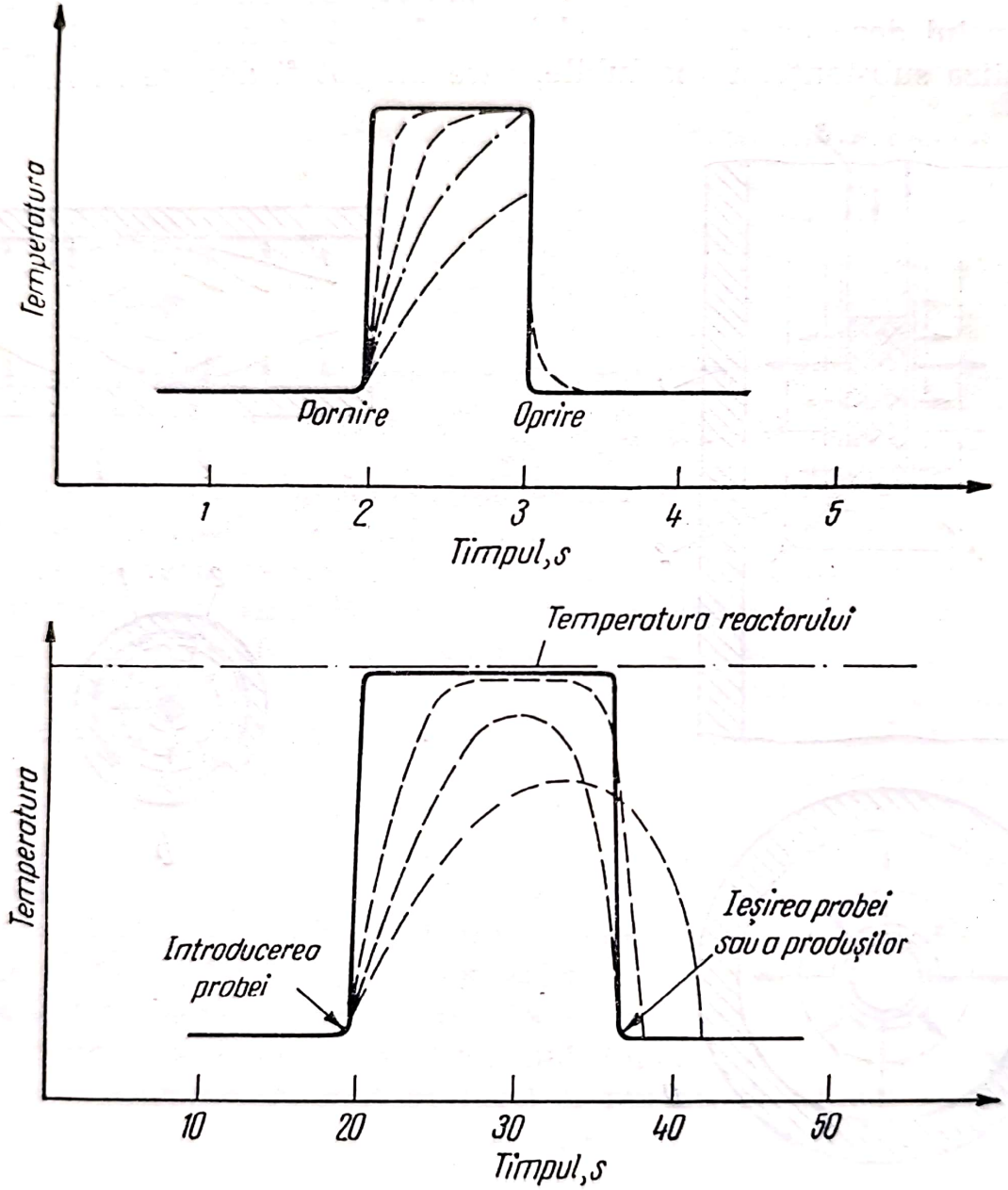


Fig. 3.32. Profilul de temperatură într-o unitate de piroliză [161] :
a — cu filament; b — microreactor.

circa 800 °C, sub forma unei bile mici (1 mg) suspendată în centrul tubului. Încălzirea întregii mase a probei se face mult mai încet în acest fel şi, în plus, gradientul de temperatură creşte de la probă spre pereţii cuptorului — ceea ce favorizează producerea reacţiilor

Scanned with OKEN Scanner

secundare de care s-a vorbit mai înainte. Profilul de temperaturi în acest caz (fig. 3.32, *b*) depinde de debitul de eluent, ceea ce afectează reproductibilitatea pirolizei.

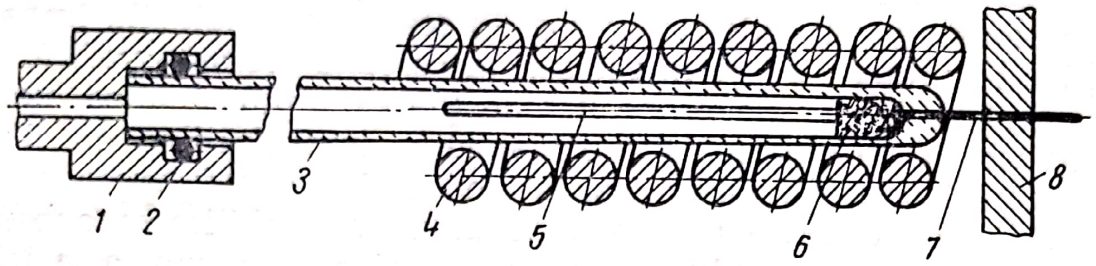


Fig. 3.33. Unitatea de piroliză prin inducție la înaltă frecvență [234]:
1 — racord pentru intrarea eluentului; *2* — inel de etanșare; *3* — capilară de sticlă; *4* — bobină de înaltă frecvență; *5* — conductor feromangan; *6* — bile de sticlă (sinterizată); *7* — capilară (diametru interior 0,3 mm) de Pt-Ir; *8* — dop de cauciuc (pentru introducerea probelor).

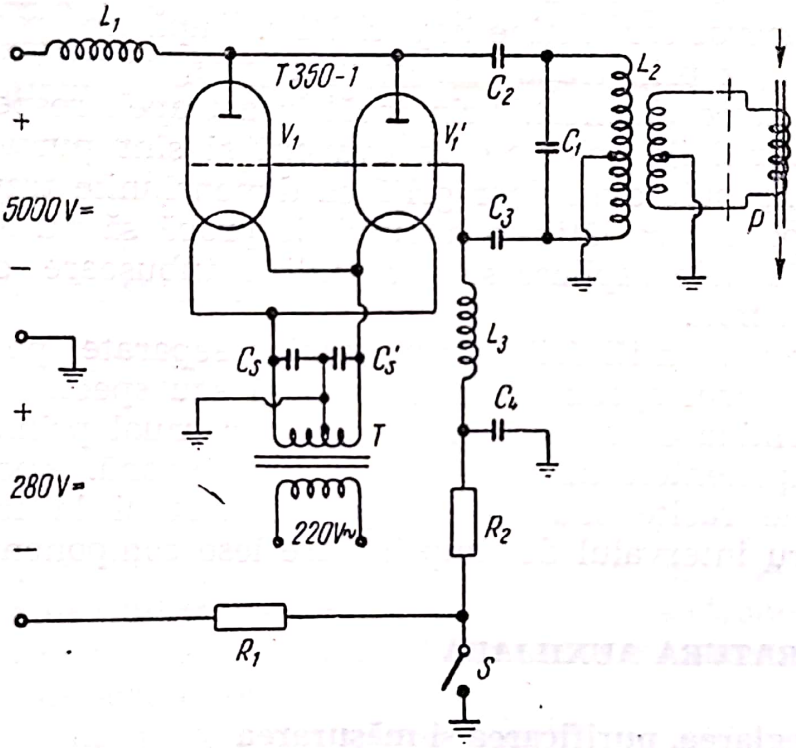


Fig. 3.34. Schema generatorului de înaltă frecvență [234]:
P — unitatea de piroliză; V_1, V'_1 — triode (T.350-1); *T* — transformator (220 V/5, V, 30 A); L_1, L_3 — bobine de inducție (200 μH); L_2 — bobină de inducție (20 μH); *S* — întrerupător pentru comanda timpului de piroliză; *R* — rezistențe (R_1 = 100 kΩ, 5 W, R_2 = 2 kΩ, 200 W); *C* — condensator C_1, C_2, C_3 = 1 200 pF, C_4 = 1 000 pF, C_5, C'_5 = 10 nF).

Un dispozitiv elegant de piroliză, în care încălzirea probei pînă la 700 °C are loc în 30 ms, prin inducția la înaltă frecvență într-un conductor feromagnetic, este prezentat în fig. 3.33 și fig. 3.34, [234].

Scanned with OKEN Scanner

3.3.4. Analiza urmelor şi colectarea componentelor separate

Analiza impurităţilor prezente în cantităţi extrem de mici în diferite amestecuri lichide sau gazoase necesită o prealabilă îmbogăţire a lor în proba care se injectează în coloana cromatografică.

În cazul analizelor de probe lichide (de exemplu, analiza buchetului de vinuri) se efectuează o extracţie a impurităţilor cu dizolvanţi organici potriviţi. Extracţia, la rîndul ei, poate fi precedată de reacţii chimice pentru a mări volatilitatea sau stabilitatea substanţelor în cauză (de exemplu, esterificarea alcoolilor sau a acizilor organici).

Pentru îmbogăţirea impurităţilor în probele gazoase (analiza gazelor de ardere în atmosfere poluate) se utilizează fie trape răcite în azot lichid sau gheaţă carbonică, fie tubuşoare umplute cu un adsorbant adecvat care reţine impurităţile. După trecerea unui volum cunoscut de gaz prin trapă sau tubuşor, prin comutarea unor robinete se introduce eluentul. Prin încălzirea trapei, respectiv a tubuşorului, impurităţile colectate se evaporă şi sînt purtate de eluent în coloană. Trebuie avut doar grijă ca dimensiunile trapei să nu fie prea mari, pentru ca lăţimea dopului de probă să nu afecteze rezoluţia. La coloanele capilare se vor utiliza tubuşoare cu diametrul interior sub 1 mm.

În vederea identificării componentelor separate, pe cale discontinuă, cu ajutorul spectrometriei de masă sau spectrometriei în IR, se vor determina cu ajutorul unui detector uzual prima dată timpii la care componentele necunoscute ies din coloană. Apoi, se vor conecta trapele răcite sau cuvele spectrometrului la ieşirea din coloană, pentru intervalul de timp în care iese componentul respectiv.

3.4. APARATURĂ AUXILIARĂ

3.4.1. Reglarea, purificarea şi măsurarea debitului de eluent

Gazele tehnice utilizate ca eluent sînt furnizate, în comerţ, în butelii la presiune mare şi cu un grad de puritate variabil.

În vederea reglării debitului de lucru presiunea gazului trebuie întîi redusă la cîteva atmosfere. *Reductorul de presiune* adaptat buteliei trebuie neapărat verificat în ce priveşte modul de închidere şi menţinerea unei presiuni de ieşire constantă. Calitatea reductorului de presiune este o condiţie esenţială pentru asigurarea unui debit de eluent constant în timp.

Scanned with OKEN Scanner

Reglarea debitului de lucru se face cu ajutorul unui *ventil cu ac* sau *cu membrană*. Pentru a se reduce la minim fluctuaţiile de debit, este utilă intercalarea unor capilare în circuit, înainte de intrarea în dispozitivul de introducere a probei. Dacă rezistenţa la curgere prin capilară este mult mai mare decît rezistenţa opusă de coloană, se creează un efect de tampon care asigură un debit constant de eluent. Capilara trebuie ferită de fluctuaţii mari de temperatură şi cel mai bine este să fie termostatată, deoarece rezistenţa la curgerea unui gaz prin capilară variază sensibil cu temperatura. Dacă detectorul utilizat este un catarometru, atunci circuitul de gaz se ramifică după ventilul de reglare a debitului şi se montează capilare-tampon atît pe circuitul de referinţă cît şi pe cel de măsură ; nu este necesar ca debitele în cele două circuite să fie identice, dar este necesar ca ele să fie constante. La cromatografele furnizate în comerţ, elementele de reglare a debitului de eluent sînt montate în aparat. Cromatografele cu programare de temperatură sînt prevăzute cu regulatoare diferenţiale de presiune, care menţin automat un debit constant de eluent, prin creşterea presiunii de intrare a acestuia. Altfel, la o presiune constantă de intrare a eluentului în coloană, creşterea temperaturii şi deci a gradientului de presiune în coloană ar duce la o scădere a debitului de eluent.

Gradul de puritate a eluentului are o însemnătate diferită, în funcţie de problema concretă de analiză şi de sensibilitatea cerută. Dacă concentraţia componentelor de analizat este mult mai mare decît a impurităţilor din eluent, sau dacă detectorul este puţin sensibil la aceste impurităţi şi dacă, bineînţeles, nu există pericolul unor reacţii ale acestora cu proba sau cu faza staţionară, atunci nu este necesară o purificare prealabilă a eluentului. Aceasta este situaţia în majoritatea analizelor gaz-cromatografice în care se folosesc detectori de conductibilitate termică, detectori cu secţiune de ionizare sau de ionizare prin flacără (în acest din urmă caz fiind stînjenitoare prezenţa unor impurităţi organice).

Principalele impurităţi din gazele tehnice utilizate ca eluenţi, şi care pot avea efect dăunător în multe cazuri, sînt oxigenul, umezeala şi hidrocarburile. În special oxigenul poate deranja, din cauza oxidării componentelor mai reactive la temperatura coloanei.

Un procedeu de purificare foarte eficace este adsorbţia impurităţilor din eluent pe cărbune activ, silicagel sau site moleculare, în special la temperaturi joase (în trape răcite cu azot lichid sau cu gheaţă carbonică). Adsorbantul de purificare (cu granulaţie 1—3 mm) se usucă, de obicei, în vid s-au într-un curent de azot uscat : la circa 400 °C cărbunele activ ; la 200 °C silicagelul ; la 350—450 °C sitele moleculare. Dacă este necesară numai uscarea eluentului, sita mole-

Scanned with OKEN Scanner

cular constituie un bun adsorbant al umezelii la temperatura camerei, procedeul fiind și foarte economic deoarece adsorbantul se regenerează ușor. În schimb, pentru îndepărtarea impurităților de oxigen din eluent, se folosesc metode chimice. De exemplu, purificarea hidrogenului de oxigen, pînă la cantități mai mici de 1 p.p.m. (10^{-4} % vol.), se face pe un catalizator de paladiu (Deoxo Kontakt, Heraeus, Hanau ; Kontakt 7748, VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht"), la temperatura camerei. După tubul de purificare se atașează o trapă de uscare. Impuritățile de oxigen din alte gaze se îndepărtează fie adăugînd o cantitate corespunzătoare de hidrogen și folosind metoda de mai înainte, fie prin reacții pe catalizator de oxid de cupru sau nichel activ (BTS Kontakt, BASF, Ludwigshafen, Kontakt 6525 sau 4492, VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht"), la 100—200 °C. Regenerarea substanței purificatoare se face cu hidrogen la aceeași temperatură. Impuritățile de hidrogen, oxid de carbon, metan sau alte hidrocarburi se îndepărtează de asemenea prin reacții pe catalizator de cupru sau nichel, la temperaturi corespunzătoare (pînă la circa 600 °C) sau pe catalizator de paladiu la 450 °C dacă există și urme de oxigen în eluent. Bioxidul de carbon din eluent se reține pe calce sodată.

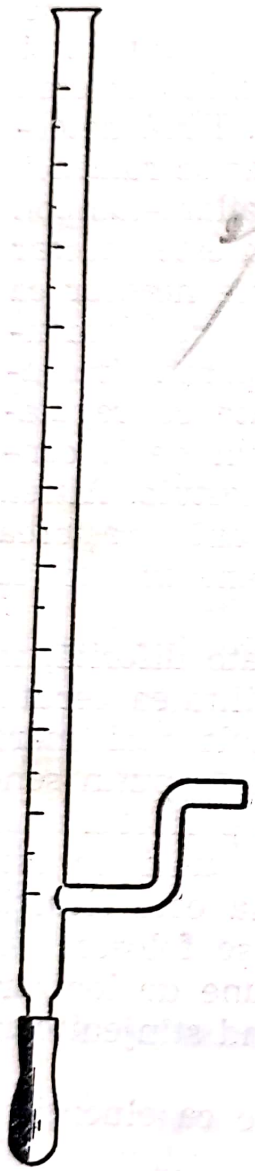


Fig. 3.35. Debitmetru cu săpun.

Folosirea detectorului de ionizare în argon sau heliu pentru analiza urmelor impune un grad de puritate mult mai ridicat al eluentului [212].

În toate cazurile se recomandă aplicarea unor filtre mecanice din țesătură metalică foarte deasă, înainte de intrarea gazului în reductor, în ventilele de reglare și în capilare.

În cursul analizei, debitul de eluent se poate controla cu ajutorul unui *manometru* etalonat pentru debite, montat înaintea ventilului de reglare. Măsurarea precisă a debitului de eluent după ieșirea lui din cromatograf, se face cel mai bine cu ajutorul unui *debitmetru cu săpun* (fig. 3.35). Măsurînd timpul în care o peliculă subțire de soluție de săpun parcurge distanța dintre două repere care marchează un volum cunoscut, se determină debitul de eluent, ținînd seama de temperatură, presiunea barometrică și de presiunea de saturație a vaporilor de apă, relația (2.2).

Înainte de punerea în funcțiune a unui cromatograf de gaze este necesar să se controleze *etanșeitatea* întregului circuit de gaz. Acest control are o importanță deosebită mai ales cînd se folosește hidrogenul ca eluent, din cauza ușurinței cu care difuzează acesta prin cele mai mici neetanșeități și a pericolului de explozie care rezultă de aici. Pentru controlul etanșeității, la locul de ieșire a eluentului din cromatograf se montează un manometru și se introduce eluent în aparat pînă la o presiune puțin mai ridicată decît cea de lucru. Apoi, se închide robinetul de reglare a debitului și se controlează constanța presiunii. Dacă se observă o scădere a presiunii gazului în aparat, se vor verifica diferitele legături cu ajutorul unei soluții diluate de săpun.

3.4.2. Termostatarea

În funcție de cerințele analizei, temperatura coloanei de separare trebuie menținută constantă cu o precizie de ±0,05 °C pînă la ±0,5 °C.

Pentru o instalație de laborator, aceasta se poate face cu ajutorul unui termostat cu lichid, în timp ce cromatografele din comerț

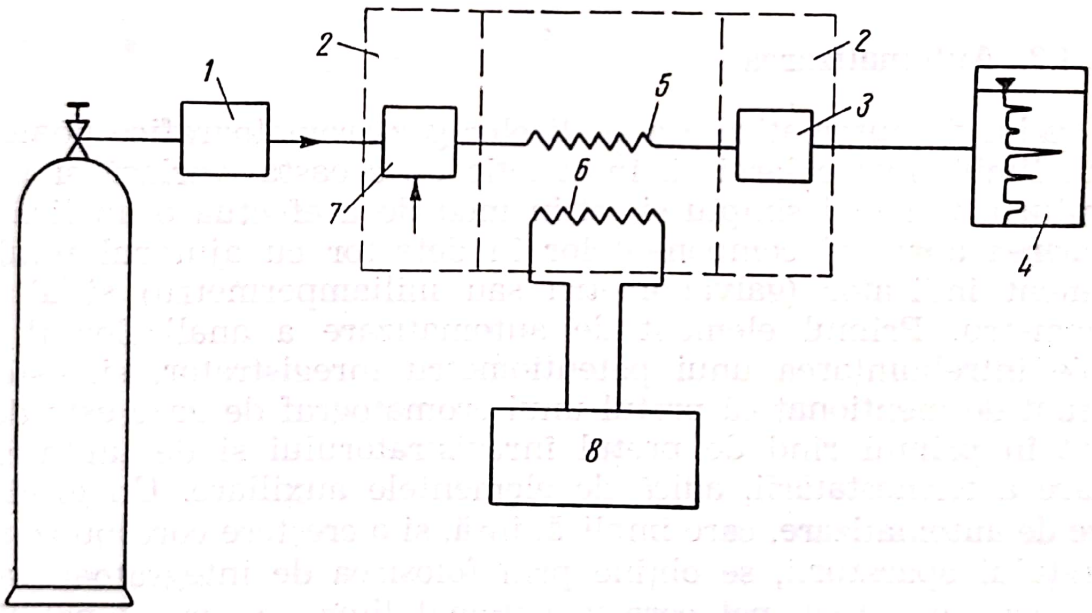


Fig. 3.36. Schema de termostatare a unui cromatograf cu programare de temperatură :

1 — dispozitiv pentru reglarea și controlul debitului; 2 — termostatare izotermă; 3 — detector; 4 — înregistrator; 5 — coloană; 6 — rezistență de încălzire; 7 — dispozitiv de introducere a probei; 8 — programator de temperatură.

se termostatează printr-o intensă ventilație cu aer și cu ajutorul unui element de încălzire plasat în incinta de termostatare. Împreună cu coloana de separare se termostatează și detectorul precum și tubu-

rile de legătură dintre dispozitivul de introducere a probei și coloană, și dintre coloană și detector, pentru a evita condensarea componentelor pe parcurs. În cromatografia gaz-lichid, pentru a se asigura o evaporare rapidă a probei, evaporatorul este încălzit la o temperatură superioară celei din coloană. În cromatografele cu programare de temperatură, cele trei unități principale (dispozitivul de introducere a probei, coloana și detectorul) se termostatează separat (fig. 3.36), numai temperatura coloanei fiind programată.

O condiție importantă care trebuie respectată este asigurarea unei temperaturi uniforme în toate punctele evaporatorului, coloanei, conductelor de legătură și respectiv ale detectorului. În caz contrar, se pot produce local condensări sau descompuneri parțiale ale componentelor, ceea ce afectează precizia și reproductibilitatea rezultatelor. Calitatea cromatografelor poate diferi mult din acest punct de vedere.

Termostatarea coloanelor pentru separări la temperaturi joase se face cu ajutorul vaselor Dewar (cu azot lichid la —196 °C sau cu amestec de gheață carbonică și acetonă la —80 °C), nivelul agentului de termostatare fiind menținut constant în gaz pentru a evita fluctuații de debit de gaz.

3.4.3. Automatizarea

Gradul de automatizare a analizelor gaz-cromatografice poate varia în limite foarte largi și, în funcție de aceasta, variază și prețul aparaturii. Cel mai simplu și ieftin mod de a efectua o analiză este urmărirea apariției componentelor în detector cu ajutorul unui instrument indicator (galvanometru sau miliampermetru) și al unui cronometru. Primul element de automatizare a analizelor îl constituie întrebuințarea unui potențiometru înregistrator, și, este interesant de menționat că prețul unui cromatograf de gaze este determinat în primul rînd de prețul înregistratorului și de unitatea de reglare a termostatării, adică de elementele auxiliare. Un grad mai mare de automatizare, care implică, însă, și o creștere corespunzătoare a prețului aparaturii, se obține prin folosirea de integratoare automate care, eventual, pot corecta automat linia de zero și pot tipări valorile ariilor picurilor.

Efectuarea complet automată a analizelor gaz-cromatografice, necesare la controlul unor procese industriale, presupune automatizarea introducerii probei la intervale constante de timp. Acestei cerințe îi corespund *cromatografele automate*. În funcție de programul realizabil cu astfel de aparate, există în prezent o mare varietate de cromatografe automate, începînd cu aparate simple care permit intro-

Scanned with OKEN Scanner

ducerea automată a probelor gazoase din două puncte diferite de analiză [245] pînă la aparate complexe care permit analiza automată a zeci de probe diferite, gazoase sau lichide, și transmit rezultatele unui calculator ; acesta le prelucrează din punct de vedere cantitativ și comandă, pe baza lor, reglarea complet automată a unor procese industriale complicate [66, 177]. Într-o asemenea aparatură complexă, unitatea cromatografică propriu-zisă ocupă un loc redus, elementele auxiliare constituind circa 90%. Evident că, funcționarea unui asemenea ansamblu depinde de funcționarea impecabilă a fiecărui element ; astfel că cerințele privind funcționarea elementelor cromatografului sînt mult mai ridicate decît la un simplu aparat de laborator cu deservire manuală.

Pentru o orientare mai ușoară în marea varietate de cromatografe oferite de diverse firme, în Anexa X sînt prezentate cîteva modele mai recente furnizate de principalele firme producătoare. Indicațiile amănunțite privind caracteristicile tehnice și performanțele acestor aparate, împreună cu instrucțiunile de întreținere, sînt conținute în prospectele care însoțesc aparatele. Funcționarea lor corectă depinde, însă, de modul în care se respectă aceste instrucțiuni ; uneori se obțin performanțe mult inferioare celor anunțate, din cauza nerespectării unor condiții elementare (ca de exemplu o legatură la pămînt necorespunzătoare a potențiometrului înregistrator).

Scanned with OKEN Scanner

4

APLICAȚIILE CROMATOGRAFIEI ÎN FAZĂ GAZOASĂ

4.1. APLICAȚII ANALITICE

Domeniul de aplicare a cromatografiei în fază gazoasă în scopuri analitice cuprinde aproape toate clasele de substanțe, începînd cu gazele nobile și terminînd cu produșii macromoleculari naturali și sintetici. Trecerea în revistă a acestei diversități de aplicații analitice prin prezentarea unor exemple tipice, va înlesni alegerea condițiilor de analiză într-un caz practic.

În stadiul actual de dezvoltare a metodelor de analiză, gradul de dificultate și exactitatea rezultatelor variază între limite largi. Atunci cînd se decide asupra oportunității metodei gaz-cromatografice, în comparație cu alte metode de analiză, aceasta se face pe baza cunoașterii acestor dificultăți și limite, precum și ținînd seama de posibilitățile tehnice existente în laboratorul respectiv.

Avînd de analizat un amestec oarecare, trebuie să se examineze în primul rînd stabilitatea termică și reactivitatea lui chimică ținînd seama de faptul că separarea poate fi efectuată, în anumite condiții, la 200—250 °C sub temperatura de fierbere a componentelor. Dacă analiza nu este posibilă fără descompunerea parțială a componentelor probei, se va examina posibilitatea transformării acestor componente în derivați mai volatili, respectiv — mai stabili, care au deseori și factori de separare mai buni. Aceste transformări se pot efectua asupra probei fie înainte de a o introduce în cromatograf, fie după (cromatografie cu reacție).

Dacă proba poate fi adusă, fără descompunere, într-o formă adecvată pentru analiza gaz-cromatografică, urmează să se decidă dacă această analiză este posibilă cu aparatura disponibilă. În cazul unor

Scanned with OKEN Scanner

substanțe corosive, toate elementele aparaturii care vin în contact cu proba (dispozitivului de introducere a probei, coloana, detectorul, conductele de legătură, garniturile de etanșare) trebuie să fie confecționate din materiale necorosive (oțel inoxidabil, sticlă, cuarț, teflon). Dacă detectorul disponibil este insensibil pentru unele dintre componente, trebuie examinată posibilitatea transformării acestor componente în derivați față de care el este sensibil (derivații halogenați sînt foarte bine detectați cu detectorul cu captură de electroni). Aceste transformări pot fi efectuate fie înaintea separării (dacă ele nu îngreuiază separarea), fie înaintea intrării în detector (într-un microreactor corespunzător).

Urmează apoi alegerea suportului, a fazei staționare și dimensionarea coloanei cromatografice. Chiar dacă se respectă toate indicațiile privind alegerea și confecționarea (prepararea) coloanei, suportului și a fazei staționare date practic se constată de multe ori — mai ales la separarea unor substanțe polare — efecte adsorbante care măresc tailingul și micșorează rezoluția. O metodă eficace de condiționare a unui cromatograf, sau de recondiționare a lui după o perioadă lungă de funcționare, constă în injectarea a 10—50 µl de agent de silanizare (de exemplu Silyl-8), direct în cromatograf la 150—250 °C. În acest fel se blochează centrii activi rămași pe tot parcursul de la locul de introducere a probei pînă la detector. Operația se poate repeta ori de cîte ori este nevoie, fără pericolul deteriorării umpluturii.

Dacă proba nu poate fi analizată fără descompunere, se vor cerceta posibilitățile de aplicare a cromatografiei cu piroliză. Reușita acesteia depinde atît de unitatea de piroliză, cît și de posibilitatea analizei produșilor de descompunere cu aparatura existentă. Acești produși pot fi și ei foarte reactivi, fapt de care trebuie să se țină seama. Identificarea unui component pe baza „spectrului ei de piroliză" (pirogramă) este dificilă cînd acesta se află în amestec cu alte substanțe care dau pirograme asemănătoare. În astfel de cazuri, este foarte utilă aplicarea metodei gaz-cromatografice cu piroliză, după o separare prealabilă a componentelor cu ajutorul unei alte variante de cromatografie (în fază lichidă).

4.1.1. Analiza gazelor

Majoritatea analizelor de gaze se rezolvă cu ajutorul cromatografiei gaz-solid. Cele mai indicate faze staționare pentru separarea gazelor permanente, puțin reactive, sînt sitele moleculare, iar pentru gazele puternic polare (de exemplu oxizi de azot) polimerii aromatici (Porapak).

Scanned with OKEN Scanner

Detectorul universal pentru analiza gazelor în domenii de concentrații peste 0,01% este catarometrul. Mult mai sensibil, dar și mult mai pretențios, este detectorul de ionizare în heliu. Pentru analiza urmelor de componente cu proprietăți acide sau bazice, sînt adecvați și detectorii specifici, electrochimici. Detectorul de ionizare prin flacără este sensibil numai pentru compușii organici.

În fig. 4.1 sînt redate cîteva exemple reprezentative de analiză a gazelor. Dînd rezultatele reprezentate sub această formă, se pot întocmi [159] „atlasuri" de cromatografie în fază gazoasă, foarte utile pentru orientarea rapidă în alegerea condițiilor de lucru într-o problemă concretă de analiză.

4.1.2. Analiza compușilor organici

Analiza amestecurilor de substanțe organice ocupă primul loc în aplicațiile cromatografiei în fază gazoasă, în special sub forma cromatografiei gaz-lichid. Majoritatea considerațiilor teoretice din Cap. 2 se referă la astfel de aplicații. Pe baza lor și cu ajutorul Anexelor IV, VIII și IX, alegerea fazei staționare și a condițiilor de lucru pentru o problemă de separare concretă nu este un lucru prea dificil.

Se cunosc în prezent foarte multe faze staționare lichide. Dar multe dintre aceste faze sînt greu accesibile, ceea ce îngreuiază compararea parametrilor de reținere și, deci, analiza calitativă. Se recomandă, pe cît posibil, utilizarea unui număr cît mai restrîns de faze staționare cu proprietăți fizico-chimice bine definite. Cu ajutorul cîtorva coloane cu faze staționare de polaritate diferită se pot rezolva cele mai multe probleme de analiză. În cazuri mai complexe, se vor utiliza amestecuri de faze staționare sau combinații de mai multe coloane.

Întrebuințarea unor faze staționare speciale se recomandă mai ales atunci cînd cu ajutorul lor, se pot obține factori de separare deosebit de ridicați. Un exemplu îl constituie separările de hidrocarburi aromatice de olefine, prin formare de complecși cu $AgNO_3$ în etilenglicol [107] sau pe $TlNO_3$ în polietilenglicol [9]. Un alt exemplu interesant, care demonstrează eficacitatea deosebită a unor faze staționare speciale, este separarea izomerilor optici pe faze staționare optic active [75]. În fig. 4.2 se prezintă separarea izomerilor optici ai alaninei, sub forma *terț*-butilesterilor ai N-trifluoracetil-derivaților, pe o coloană capilară cu faza staționară formată din esterul izopropilic al N-trifluoracetil-derivatului dipeptidei 1-valină-1-valină. Din cauza interacțiunii lui mai puternice cu faza staționară, în coloană va fi reținut mai mult timp izomerul cu activitatea optică de același semn ca și cel al fazei staționare.

Scanned with OKEN Scanner

O atenţie deosebită trebuie acordată alegerii suportului, la separarea unor substanţe puternic polare. Rezultate excelente se obţin în asemenea cazuri cu polimerii aromatici (Porapak), care pot fi utilizaţi chiar ca atare, ca faze staţionare solide pentru separarea aci-

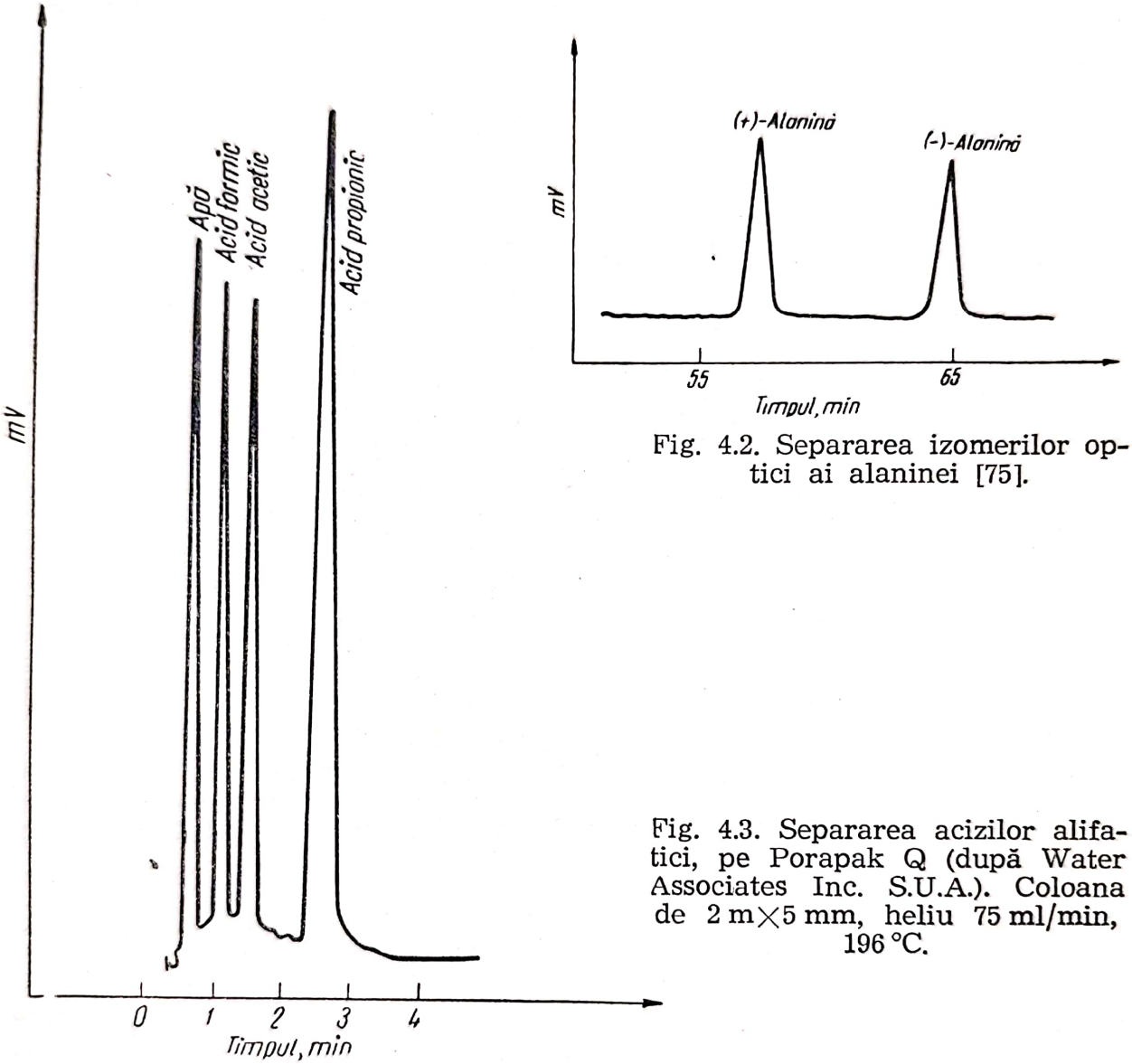


Fig. 4.2. Separarea izomerilor optici ai alaninei [75].

Fig. 4.3. Separarea acizilor alifatici, pe Porapak Q (după Water Associates Inc. S.U.A.). Coloana de 2 m×5 mm, heliu 75 ml/min, 196 °C.

zilor organici, alcoolilor, nitroderivaţilor, derivaţilor halogenaţi şi a probelor care conţin apă (fig. 4.3 şi 4.4). Alte suporturi indicate pentru analiza substanţelor polare sînt chromosorbul şi sticla silanizată, acidul tereftalic, teflonul etc.

Pentru micşorarea polarităţii unor componente sau pentru protejarea unor grupe funcţionale reactive, se recomandă transformarea lor în derivaţi. De exemplu, grupa hidroxil se silanizează, grupa car-

Scanned with OKEN Scanner

boxil se esterifică, iar grupa aminică (în aminoacizi) se transformă în N-trifluor-acetil-derivați.

Dacă stabilitatea componentelor nu permite ridicarea temperaturii coloanei pînă la temperatura lor de fierbere, se recomandă întrebuințarea unor umpluturi cu film foarte subțire de fază staționară. O altă metodă care permite coborîrea temperaturii coloanei pînă la 250 °C sub temperatura de fierbere a componentelor, constă în saturarea eluentului cu vapori de apă [137]. Lucrînd cu Chromosorb-P, nespălat cu acid, se poate separa un amestec de decan-dodecan pe o coloană de 300 cm (cu 46% apă) la 20 °C, în mai puțin de 8 min, iar tetradecanul (C_{14}) apare la 45 min, cu toate că se lucrează la o temperatură cu 233 °C sub punctul său de fierbere.

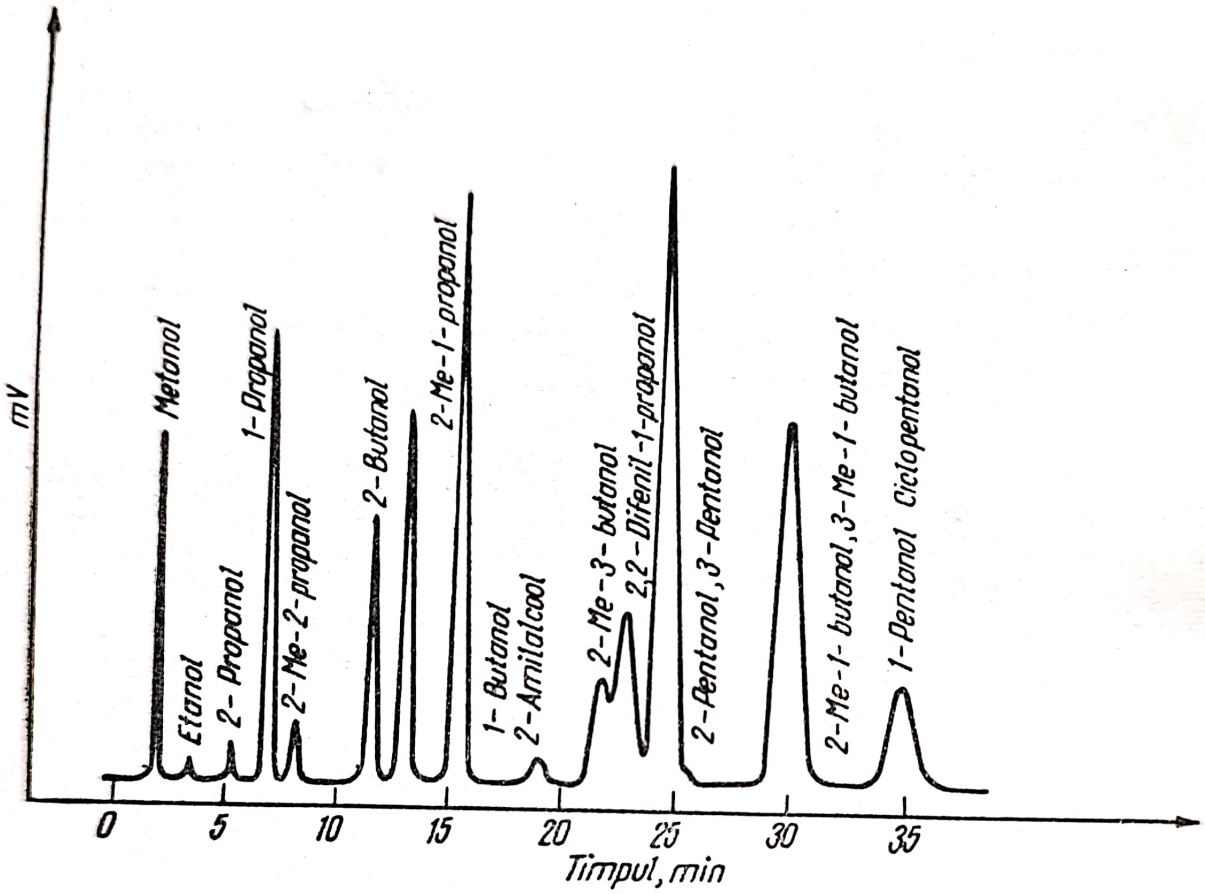


Fig. 4.4. Separarea alcoolilor Porapak Q (după Water Associates Inc. S.U.A.). Coloana de 2 m×5 mm, argon 30 ml/min, 171 °C.

Detectorii universali pentru analiza combinațiilor organice sînt catarometrul și detectorul de ionizare prin flacără. Dintre detectorii specifici pentru combinațiile care conțin grupe funcționale cu afinitate electronică, un loc de frunte îl ocupă detectorul cu captură de electroni.

4.1.3. Analiza steroidelor

În continuare se vor descrie cîteva aplicații mai pretențioase din punct de vedere al aparaturii și al modului de lucru, care ilustrează performanțele la care a ajuns metoda gaz-cromatografică pînă în prezent și totodată și limitele ei.

O astfel de performanță deosebită a metodei este posibilitatea analizei directe, fără descompunere, a unor amestecuri de substanțe greu volatile (cu puncte de topire pînă la 250 °C și mase moleculare pînă la 400 și chiar mai mari), care se descompun la temperaturi sub punctul lor de fierbere.

Un exemplu tipic de acest fel îl constituie analiza steroidelor ; precauțiile speciale care trebuie luate la analiza lor sînt general valabile și pentru separarea altor clase de produși greu volatili (hidrați de carbon, acizi grași superiori, alcaloizi etc.). Lucrînd cu cantități foarte mici de probă, se realizează o diluție mare a componentelor, ceea ce diminuează interacțiunile între moleculele probei. Prin alegerea unei faze staționare care interacționează slab cu componentele și prin dispersarea ei sub forma unui film uniform de grosime mică depus pe un suport inactiv, se pot obține, chiar și pentru asemenea substanțe greu volatile, timpi de reținere de ordinul minutelor. Cu această tehnică de lucru au fost separate pînă în prezent sute de substanțe din clasa steroidelor, de origine vegetală sau animală, hormoni, eteri ai acizilor biliari, sapogenine și multe steroide sintetice [119].

Condiția esențială în reușita unor astfel de analize este existența unei aparaturi avînd calitățile necesare, precum și un mod de lucru corespunzător. Proba trebuie injectată direct în coloană sau într-un evaporator încălzit riguros uniform și cu un volum mic, pentru a evita descompunerea probei prin supraîncălzire. Atît coloana și detectorul, cît și conductele de legătură trebuie, de asemenea, uniform încălzite pentru a evita condensarea sau descompunerea componentelor.

O atenție deosebită trebuie acordată alegerii și pregătirii suportului, precum și modului de depunere a fazei staționare. De obicei, se folosesc suporturi pe bază de diatomee (Chromosorb-P), dezactivate prin spălare cu acizi, alcalii și silanizare cu diclordimetilsilan. Rezultate mai bune [120] s-au obținut prin dezactivarea suportului cu *bis*-trimetilsililacetamidă (BTMSA) și trimetilclorsilan (TMCS) : suportul spălat cu acid și apoi uscat, se tratează cu o soluție 4—8% de BTMSA și 2—4% TMCS în toluen, se filtrează, se spală bine cu toluen și se usucă înainte de impregnarea lui cu fază staționară lichidă. Rezultate bune se obțin de asemenea dacă, înainte de depunerea fa-

Scanned with OKEN Scanner

zei staționare, se blochează centrii activi de adsorbție rămași pe suportul silanizat, prin depunerea unui strat subțire, (0,1—0,5%) de fază polară (poliamidă, ucon-50-AB-2 000, polipropilenglicol) [132].

Fazele staționare cele mai frecvent utilizate sînt redate în Anexa VIII. În cazul fazelor neselective (SE-30, JXR, OV-1), parametrii de reținere depind de mărimea și de forma moleculelor componentului, în timp ce grupele funcționale au o influență slabă asupra valorii acestor parametri. Pe faze selective (NGS, CHDMS, OF-1 Epon 1 001, OV-17), mărimea parametrilor de reținere este determinată de natura grupelor funcționale.

Înainte de a se proceda la analize, calitatea coloanei trebuie verificată prin injectarea unor cantități crescînde dintr-un amestec de steroidă, sau alt component, fără proprietăți puternic adsorbante (colestan) și un reprezentant din grupa derivaților funcționali ce urmează să fie analizați pe coloana respectivă.

Se vor obține reprezentări de tipul celor din fig. 4.5 și fig. 4.6. Se observă că, la cantități foarte mici de probă, are loc o pierdere din derivatul funcțional, din cauza adsorbției lui pe umplutură ; aceasta este funcție de natura grupei funcționale și de calitatea umpluturii. Pentru analize de colesterol, de exemplu, o coloană cu umplutură cu un suport silanizat poate fi utilizată la analize cantitative numai cu cantități de probă mai mari de 2 μg (fig. 4.5) ; aceeași coloană poate fi întrebuințată la analiza de colestan-3-onă cu cantități de probă de

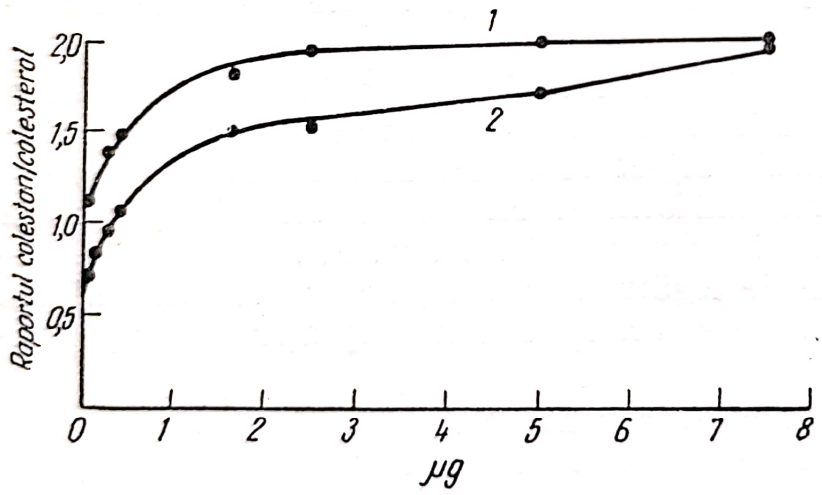


Fig. 4.5. Variația raportului colestan/colesterol în funcție de cantitatea de probă [119]. Coloana de 2 m×4 mm, cu 1% F-60 pe Chromosorb P (120 mesh).

1 — suportul spălat cu acid și silanizat cu diclordimetilsilan; *2* — suportul spălat cu acid.

circa 1 μg (fig. 4.6). Calitatea analizei poate fi îmbunătățită prin injectarea de Silyl-8 în coloană, înainte de începerea analizelor, pentru a se bloca centrii activi rămași (v. mai înainte).

Un procedeu de îmbunătățire a reproductibilității analizelor este transformarea prealabilă a componentelor în derivați mai puțin polari care se separă mai ușor. Metoda este utilă în special pentru

Scanned with OKEN Scanner

steroidele cu grupe hidroxil, care sînt transformate în eteri trimetilsililici prin tratare cu soluții piridinice de hexametildisilazan și trimetilclorsilan [119]. Mai eficace este tratarea directă cu BTMSA care servește atît ca dizolvant, cît și ca agent de silanizare [120] : pentru ob-

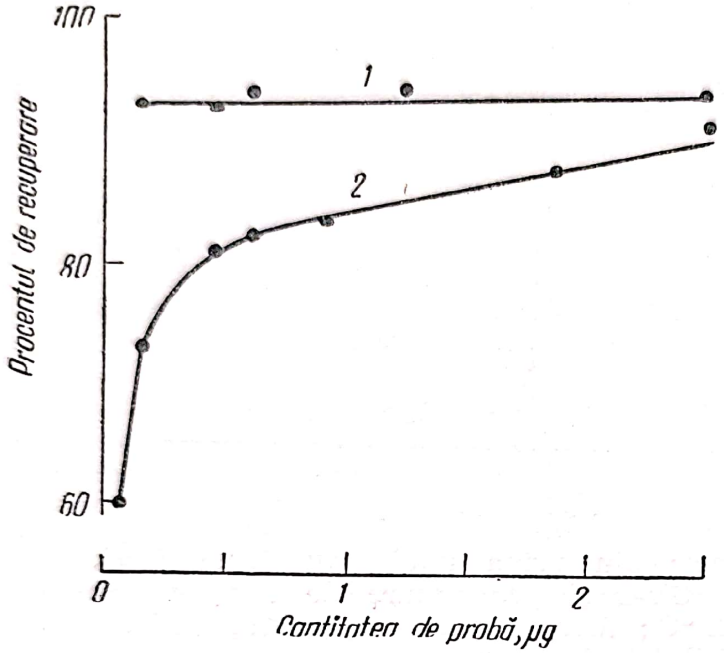


Fig. 4.6. Variația „recuperării" de colestan-3-onă, în funcție de cantitatea de probă [119]. Coloana de 2 m×4 mm, cu 1% F-60 pe Chromosorb P (120 mesh).

1 — suportul spălat cu acid și salinizat cu diclordimetilsilan; *2* — suportul spălat cu acid. Recuperarea se raportează la colestan 100%.

ținerea derivaților respectivi, se lasă peste noapte la temperatura camerei, 0,5—1 mg de probă în 0,5—1 ml BTMSA ; la nevoie se poate adăuga piridină ca dizolvant și trimetilclorsilan (TMCS) — BTMSA/

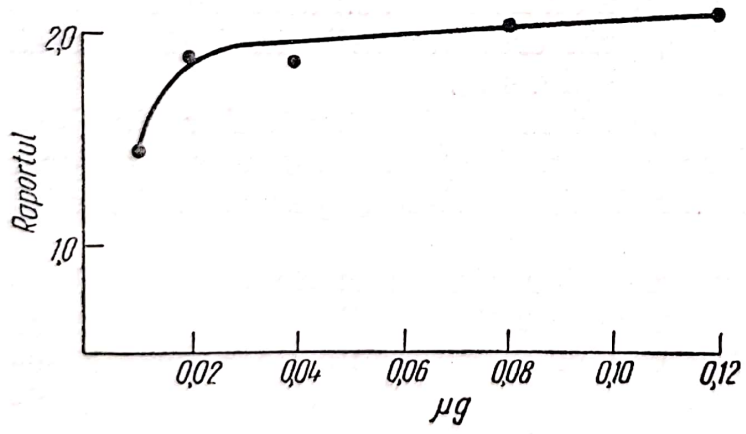


Fig. 4.7. Variația raportului eter trimetilsililic al colesterolului/colestan, în funcție de cantitatea de probă [119].

Coloana de 2 m cu 1% GF-1 pe Chromosorb P (100—120 mesh) spălat cu acid și silanizat, 200 °C.

TMCS în raport 25 : 1—5 : 1 — pentru catalizarea reacției de silanizare a grupelor cu împiedicare sterică. Proprietatea acestor derivați de a se adsorbi este mult mai mică, putîndu-se lucra cu rezultate reproductibile, cu cantități de probă pînă la 0,02 μg (fig. 4.7).

Derivații cu grupe cetonice pot fi separați, în general, ca atare. Totuși, în multe cazuri este avantajoasă transformarea lor în meto-

Scanned with OKEN Scanner

xime în soluție piridinică. După îndepărtarea dizolvantului prin uscare în curent de azot, derivatul se dizolvă în acetat de etil. Soluția se spală apoi cu o soluție apoasă 5% bicarbonat de sodiu și 10% clorură de sodiu, și se usucă cu sulfat de magneziu anhidru. Dizolvantul se

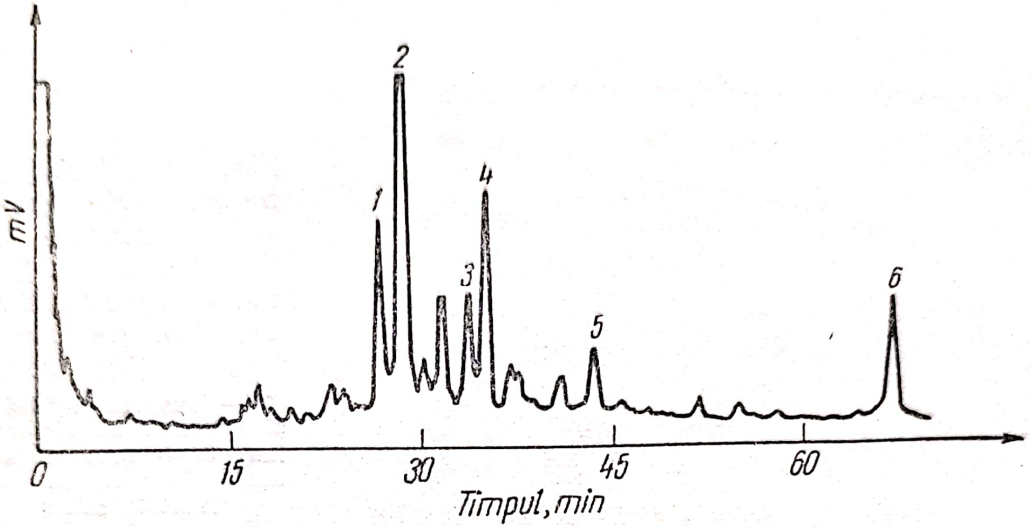


Fig. 4.8. Analiza steroidelor din urina unui nou-născut [120]. Coloana de 3,5 m cu 1% OV-1 și programare de temperatură (1 °C/min) între 200 și 265 °C; toate picurile reprezintă derivați trimetilisililici ai steriodelor:

1 — 16-hidroxidehidroepiandrosteronă; *2* — 5-androsten-3, 17-diol-16-onă; *3* — 5-androsten-3, 16, 17-triol; *4* — 16-hidroxipregnenolonă; *5* — 21-hidroxipregnenolonă; *6* — butirat de colesteril (standardul intern).

îndepărtează cu ajutorul unui curent de azot. Dacă sînt prezente și grupe hidroxil, acestea se silanizează cu BTMSA. În acest fel au putut fi analizate steroidele din urină, prin cromatografie în fază gazoasă cu programare de temperatură [120] (fig. 4.8).

Insuccesul înregistrat de multe ori la analiza derivaților din clasa steroidelor sau la analiza altor combinații greu volatile, s-a datorat nerespectării indicațiilor date mai înainte privind aparatura și modul de lucru.

Pentru caracterizarea componentelor din punct de vedere calitativ cu ajutorul indicelui de reținere (§. 2.1), se utilizează ca standard primar parafine normale (C_{18}—C_{32}) și ca substanțe de referință secundare sterinele 5 α-androstan, 5 α-pregnan și 5 α-colestan (sau derivați tipici din clasa combinațiilor greu volatile, studiată). Tabelul 4.1 conține valorile indicelui de reținere pentru o serie de derivați din clasa steroidelor. Pentru caracterizarea calitativă a steroidelor se mai utilizează, în mod frecvent, așa-numitul număr de metilen (MU) care este practic egal cu $I/100$, precum și numărul steroidic (SN) definit ca:

$$SN = S + F_1 + F_2 + \ldots + F_n \qquad (4.1)$$

Tabelul 4.1

Indicii de reținere *I* ai unor steroide [148]

Compusul	Faza staționară				
	SE-30	DC-710	FS-1265	XE-60	HIEFF-8B
5 α-Colestan	2780	2895	3020	3010	3075
5 α-Colestan-3 α-ol	3005	3200	3445	3565	3650
5 α-Colestan-3 β-ol	3014	3214	3510	3605	3695
Δ^5-Colestan-3 β-ol	3005	3218	3465	3615	3720
3 β-Acetoxi-Δ^5-colestan	3135	3340	3675	3625	3670
3 β-Acetoxi-5 α-colestan	3142	3332	3662	3632	3657
5 α-Colestan-3-on	3030	3245	3765	3715	3720
5 β-Colestan-3-on	2990	3200	3720	3675	3680
5 β-Androstan-3 α-ol-17-onă	2430	2778	3380	3470	3470
5 α-Androstan-3 β-ol-17-onă	2482	2824	3415	3512	3507
Δ^5-Androsten-3 β-ol-17-onă	2477	2810	3357	3497	3527
5 β-Pregnan-3 α,20 α-diol	2625	2927	3300	3520	3700
5 β-Prenan-3 α-ol-20-onă	2605	2913	3427	3540	3630
5 β-Pregnan-3,20-dionă	2630	2965	3705	3670	3655
5-α-Pregnan-3,20-dionă	2665	3017	3740	3705	3700
Δ^4-Pregnan-3,20-dionă	2728	3105	3980	3875	3853

1% fază staționară pe Gaschrom spălat cu acid și silanizat.

unde S este numărul de atomi de carbon din scheletul steroidic, iar $F_1 \ldots F_n$ sînt valorile incrementelor caracteristice ale grupelor funcționale prezente în componentul respectiv (tabelul 4.2). Determina-

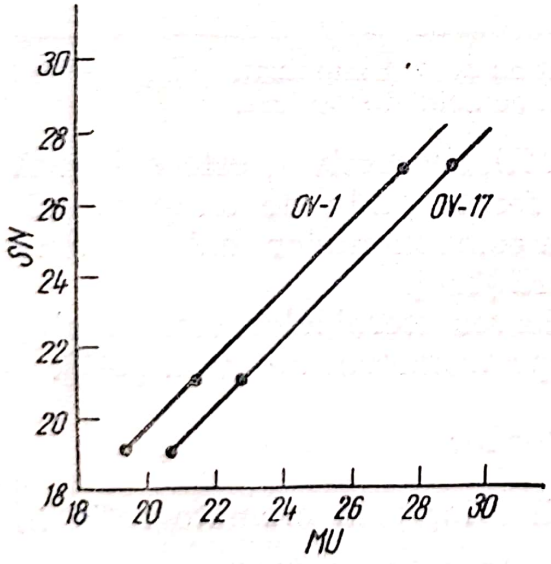


Fig. 4.9. Relația între numărul de metilen (MU) și numărul steroidic (SN) pentru fazele staționare OV-1 și OV-17 [120].

rea valorilor SN pentru o steroidă dată, se face prin interpolare pe o dreaptă determinată de logaritmii reținerilor relative a două sterine cu SN cunoscuți (colestan SN=27, stigmastan SN=29), analizate în

Tabelul 4.2

Valorile lui F pentru diferite grupe funcționale și derivați ai lor [106]

Grupa funcțională	F		
	SE—30[1])	NGS[1])	QF—1[2])
3 α(a)-ol	2,3	7,2	4,7
3 β(a)-ol	2,4	7,2	4,6
3 α(e)-ol	2,4	7,5	5,1
3 β(e)-ol	2,4	7,7	5,2
11 β(a)-ol (4-en)	1,7	5,9	2,5
17 α-ol (sec)	2,4	7,0	4,2
17 β-ol (sec)	2,4	7,3	4,3
20 α-ol	2,2	6,9	4,4
20 β-ol	2,0	6,3	4,0
3-on	2,6	8,0	8,1
4-en-3-on	3,3	9,9	10,0
11-on (4-en)	0,5	3,2	2,0
14-on	2,3	6,9	6,7
20-on	2,0	6,3	5,9
3-Dimetilhidrazonă	4,0	6,6	5,2
4-en-3-Dimetilhidrazonă	4,5	7,9	5,9
Eter 3 α-trimetilsililic (a)	2,5	1,3	2,1
Eter 3 β-trimetilsililic (e)	3,3	3,1	3,4
Ester 3 β-trifluoracetilic (e)	1,8	3,4	5,0
3 β-Metoxi (e)	2,2	4,2	3,5
3 β-Acetoxi (e)	3,9	7,3	7,1
20 β-Trimetilsilileter	3,2	2,2	2,9
20-Dimetilhidrazonă	3,7	5,1	3,7

[1] 1% fază staționară pe Gaschrom S spălat cu acid și silanizat.
[2] 2% fază staționară pe Gaschrom S spălat cu acid și silanizat.

aceleași condiții. Corelația între SN și MU, respectiv I, este evidentă (fig. 4.9). Toate aceste mărimi depind foarte puțin de temperatură, astfel că sînt utile pentru caracterizarea componentelor mai ales cînd se lucrează cu programare de temperatură [120].

O altă metodă utilă pentru identificarea steroidelor este combinarea separării gaz-cromatografice cu spectrometrul de masă [147].

4.1.4 Analiza metalelor și a compușilor lor

Separarea metalelor și a combinațiilor lor prin cromatografie în fază gazoasă constituie o altă aplicație care ridică dificultăți, dată fiind volatilitatea redusă și reactivitatea mare a componentelor.

Separări de metale libere în stare de vapori — pînă în prezent încă puține la număr — au fost efectuate la temperaturi între 750 °C și 2000 °C, pe coloane cu carbură de siliciu și oxid de aluminiu [131].

Scanned with OKEN Scanner

Folosind ca fază staționară amestecuri eutectice de cloruri metalice, s-au putut separa o serie de cloruri ale metalelor de tranziție [264]. În fig. 4.10 se dă cromatograma unui amestec de $NbCl_5$ și $TaCl_5$, analizat la 329 °C pe o coloană de 5 cm lungime, faza staționară fiind un acestec de $InCl_3$ și TlCl. Au fost separate, de asemenea, hexafloruri de wolfram, reniu și osmiu pe ulei de polimonoclortrifluoretilen (Kel-F) depus pe teflon-6.

Separarea hidrurilor metalice este mai ușor de realizat, datorită volatilității uneori foarte ridicată a componentelor. Astfel, diboranul, $BHCl_2$ și B_2H_5Cl au putut fi separate pe fluorolub, Kel-F și respectiv pe ulei de silicon cu suport de teflon și chromosorb ; decaboranul a fost separat pe apiezon L și celită. În astfel de analize trebuie acordată o atenție deosebită purificării eluentului și a aparaturii de ur-

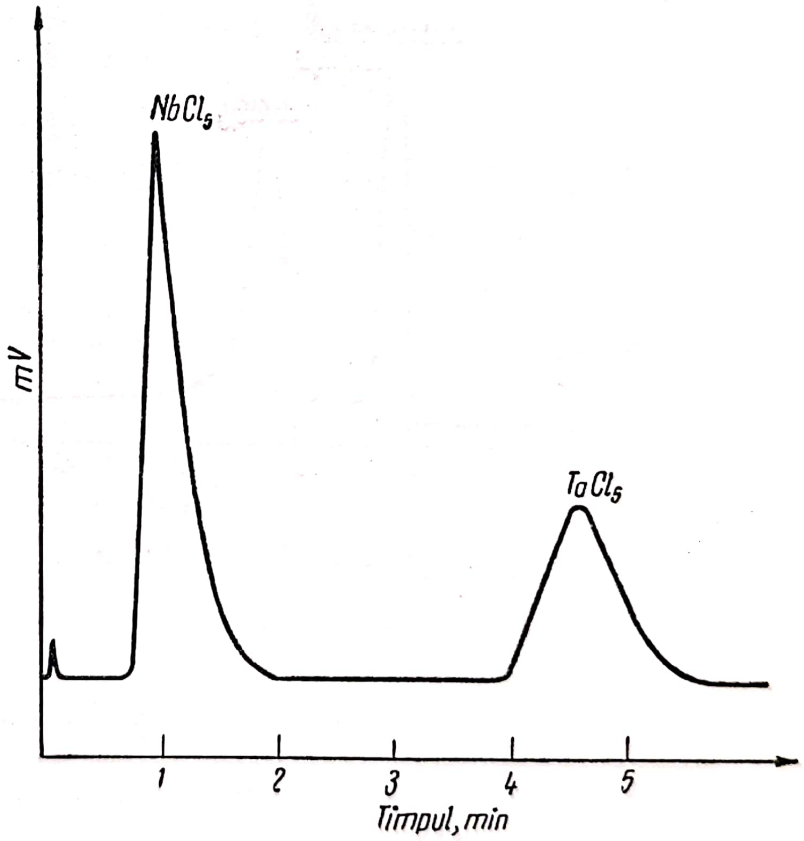


Fig. 4.10. Separarea amestecului $NbCl_5$—$TaCl_5$. [264]. Coloana de 5 cm, la 329 °C, argon 35 ml/min.

mele de oxigen și umezeală. Au fost separate, de asemenea, hidrurile de siliciu și germaniu, precum și derivații alchilhalogenați ai siliciului (clorsilani), pe ulei de silicon. Pe fazele staționare carbowax, apiezon L și ulei de silicon, s-au putut separa derivații organici ai staniului și plumbului [217].

Scanned with OKEN Scanner

Pentru analiza gaz-cromatografică a metalelor sînt foarte indicate combinaţiile lor chelatice volatile ca acetilacetonaţi, trifluor- şi hexafluoracetilacetonaţii, benzoilacetonaţii, ferocenele etc. [131, 193]. Principala condiţie de realizat este găsirea unor metode de transformare cantitativă a metalelor sau sărurilor metalice în complecşi termic şi chimic stabili la temperatura de lucru a coloanei şi care să fie uşor detectabili. Din acest punct de vedere complexanţii cu halogeni în moleculă sînt deosebit de avantajoşi, fiind foarte precis identificaţi cu detectorul cu captură de electroni. Au fost preparaţi, astfel, complecşi ai Fe(II), Ni(II), Pd(II), Cr(III), Cu(II), Al(III), Y(III) şi Be(II) cu 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-heptafluoro-7, 7-dimetil-4, 6-octadiona care au

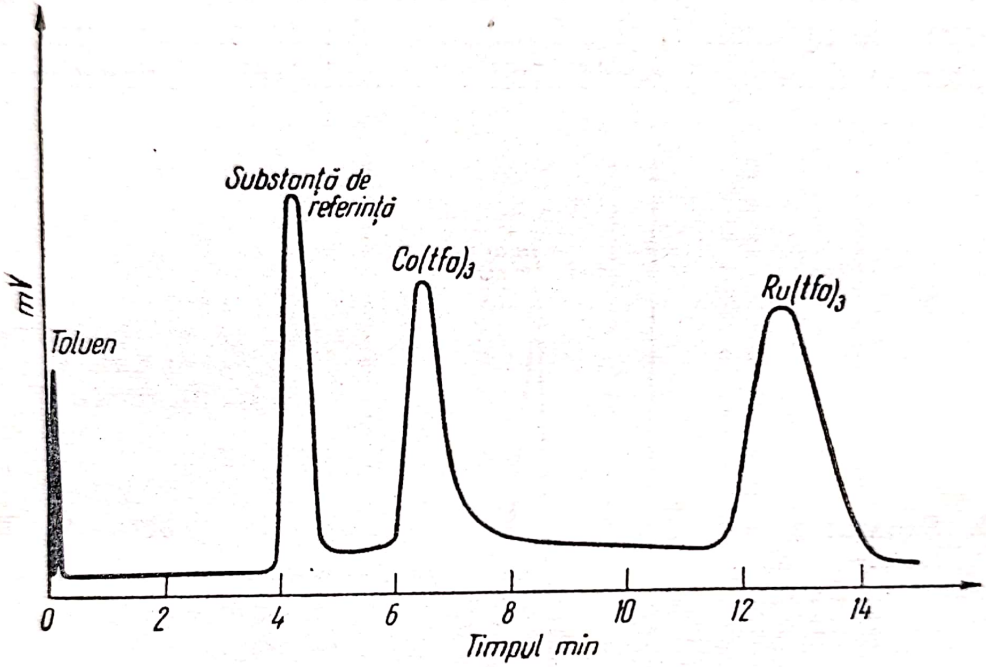


Fig. 4.11. Separarea combinaţiilor organo-metalice : Co $(tfa)_3$ şi Ru $(tfa)_3$ [253]. Coloana cu 3,8% SE-30 pe Diatoport-S, la 110 °C, substanţa de referinţă 2-bromnaftalina.

putut fi analizaţi la 170 °C în coloane cu teflon şi 10% SE-30 depus pe Gaschrom Z, cu heliu ca eluent, fără descompunere [233]. Tot în acest mod, s-au analizat hexafluoracetilacetonaţii şi trifluoracetilacetonaţii (tfa) de Co(III) şi Ru(III), într-o coloană de sticlă cu 3% SE-30 depus pe Chromosorb G, cu programare de temperatură între 30 şi 100 °C (fig. 4.11) [253]. Sensibilitatea detectorului cu captură de electroni, este deosebit de ridicată, pentru trifluoracetilacetonaţi, limita de sensibilitate în cazul beriliului coborînd pînă la $4 \cdot 10^{-13}$ g [223].

Perspective interesante deschide aplicarea cromatografiei cu piroliză pentru elucidarea structurii combinaţiilor complexe, deşi numărul lucrărilor cu acest subiect este încă redus.

Scanned with OKEN Scanner

4.1.5. Analiza izotopilor

Separarea speciilor izotopice constituie o altă performanţă extremă a cromatografiei în fază gazoasă. Din cauza diferenţelor foarte mici între proprietăţile unei molecule marcată izotopic şi ale moleculei nemarcate, reţinerile relative ale unor astfel de perechi de componente vor fi foarte apropiate de unitate. Singura posibilitate de a se obţine o rezoluţie suficient de mare a separării, este utilizarea coloanelor cu un număr mare de talere teoretice. Condiţia este satisfăcută de coloanele capilare, care pot realiza sute de mii de talere.

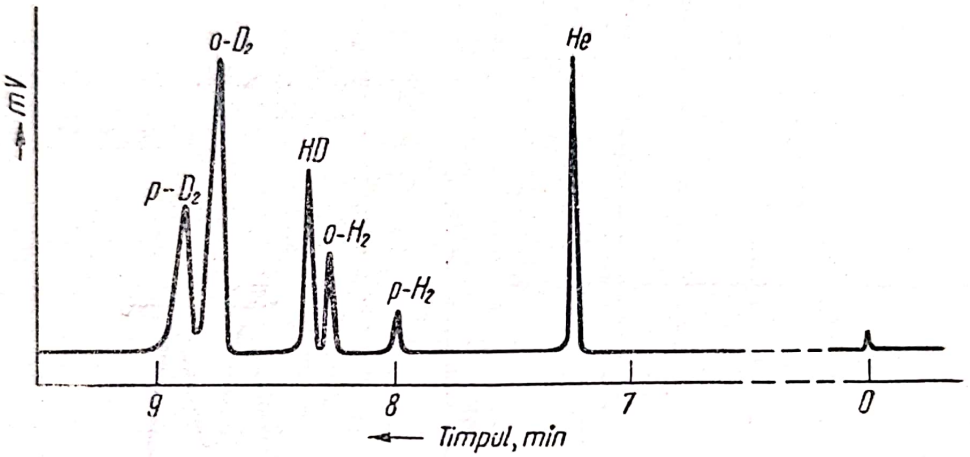


Fig. 4.12. Separarea izotopilor stabili şi a izomerilor nucleari ai hidrogenului [192]. Coloană capilară de sticlă de 80 m, la 77 °K, cu neon 2 ml/min.

Cea mai importantă şi relativ simplă aplicaţie de acest fel este analiza speciilor izotopice ale hidrogenului, care prezintă efecte izotopice maxime datorită diferenţei mari de masă între hidrogen (protiu), deuteriu şi tritiu. Din numărul mare de lucrări cu acest subiect [2] cele mai bune rezultate au fost obţinute la separarea speciilor H_2, HD, D_2 şi a izomerilor nucleari respectivi prin cromatografie de adsorbţie pe o coloană capilară de sticlă atacată cu amoniac (fig. 4.12) [192]. Combinarea coloanelor capilare cu detectori sensibili permite extinderea analizelor în tot domeniul de concentraţie izotopică (fig. 4.13) [191].

Pe coloane capilare de sticlă cu faze staţionare lichide (ucon-UX-550, scalan etc.) au putut fi separate o serie de substanţe organice, (hidrocarburi, alcooli, esteri, derivaţi halogenaţi), parţial sau integral deuterate, de componentele lor nemarcate [30, 163]. O performanţă remarcabilă a constituit-o separarea cloroformului deuterat de cloroformul „uşor“ (nemarcat) — deoarece cele două molecule au mase foarte puţin diferite şi un caracter polar (fig. 4.14).

Scanned with OKEN Scanner

Recent, s-au utilizat cu succes polimerii aromatici ca faze staționare pentru separarea speciilor izotopice ale metanului [42].

Din cauza efectului izotopic foarte slab la moleculele O_2^{16} și O_2^{18}, separarea speciilor izotopice ale oxigenului constituie o performanță deosebită a gaz-cromatografiei și marchează, probabil, limita de apli-

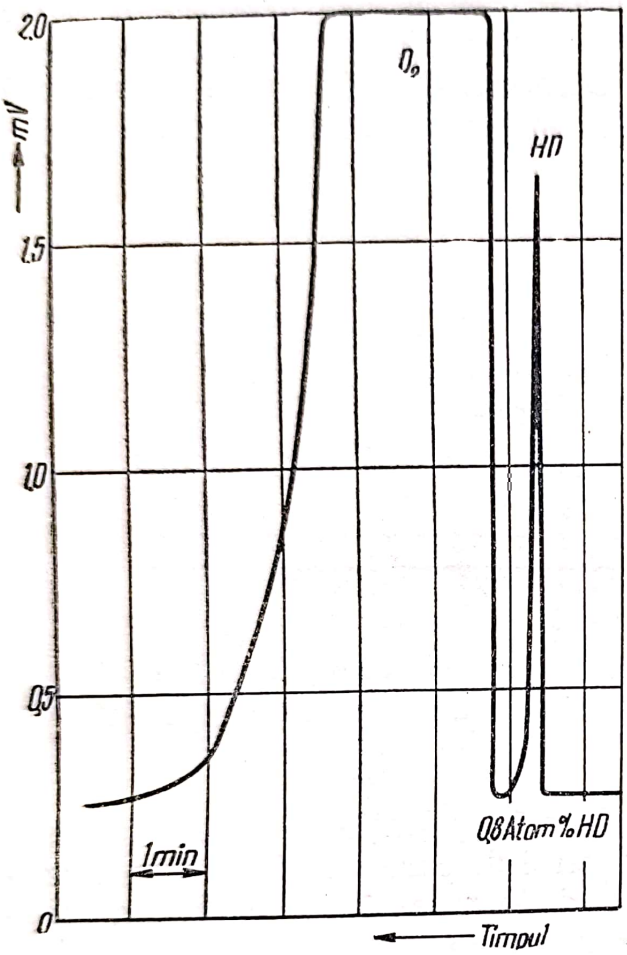
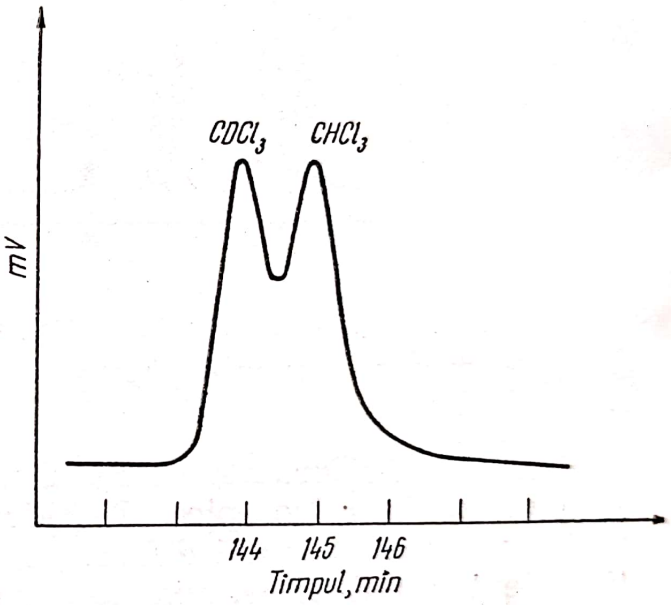


Fig. 4.13. Analiza conținutului de HD din deuteriu de puritate nucleară (99,6 % D) [191]. Coloană capilară de sticlă de 75 m, dezactivată cu CO_2, la 77 °K, cu neon 1,4 ml/min.

Fig. 4.14. Separarea speciilor izotopice ale cloroformului: $CDCl_3$ și $CHCl_3$ [30].



cabilitate a metodei la separări izotopice [27]. Separarea a fost efectuată pe o coloană capilară de sticlă de 175 m lungime, cu aproximativ 350 000 talere, la 77—93 °K (fig. 4.15).

4.1.6. Analiza materialelor plastice și a rășinilor

Analiza gaz-cromatografică a combinațiilor chimice care nu pot fi separate fără o prealabilă descompunere a lor, se face cu metoda cromatografiei cu piroliză. Calitatea acestor analize depinde de reproductibilitatea lor. În stadiul actual de dezvoltare a tehnicii de lucru, majoritatea analizelor gaz-cromatografice cu piroliză sînt repro-

Scanned with OKEN Scanner

ductibile numai în cadrul aceluiași laborator sau dacă se utilizează același tip de aparatură. Totuși, rezultatele obținute cu această metodă au o valoare incontestabilă, deoarece se pot face analize calitative ale unor produși macromoleculari prin compararea „spectrelor

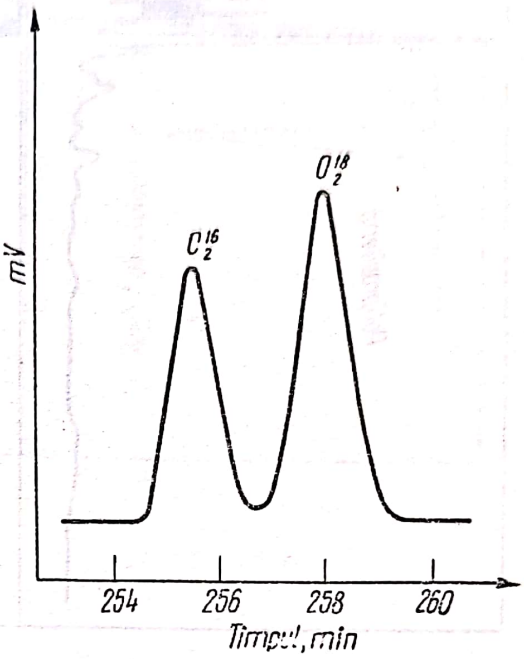


Fig. 4.15. Separarea izotopilor oxigenului [27]. Coloană capilară de sticlă de 175 m, la 77—93 °K.

de piroliză" obținute cu probe diferite în aceleași condiții de lucru. De asemenea, aceste analize furnizează informații asupra naturii produșilor de descompunere, chiar dacă piroliza s-a făcut cu aparatură diferită și în condiții de lucru diferite. Dezvoltarea în viitor a acestei ramuri a cromatografiei în fază gazoasă trebuie, însă, dirijată în sensul standardizării tehnicii și condițiilor de lucru, pentru ca rezultate obținute în laboratoare diferite să fie totuși general utilizabile.

Una din principalele aplicații ale cromatografiei cu piroliză o constituie analiza materialelor plastice. În fig. 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 [85] sînt reprezentate pirogramele unor materiale plastice, descompuse în condiții identice. În fig. 4.20 este redată [250] cromatograma obținută prin piroliza polietenei și polipropenei, iar în fig. 4.21 se reprezintă abundența olefinelor rezultate la piroliza diferitelor sorturi de cauciuc. Lucrînd în condiții identice de piroliză, s-au putut identifica peste 150 de polimeri diferiți, din cromatogramele produșilor lor de descompunere [85]. Rezultatele demonstrează utilitatea cromatografiei în fază gazoasă pentru analiza calitativă a unor astfel de produși.

Pirogramele obținute la separarea produșilor de descompunere pot servi, însă, și pentru caracterizarea proprietăților structurale ale unui polimer. De exemplu, s-a constatat că raportul între conținutul

Scanned with OKEN Scanner

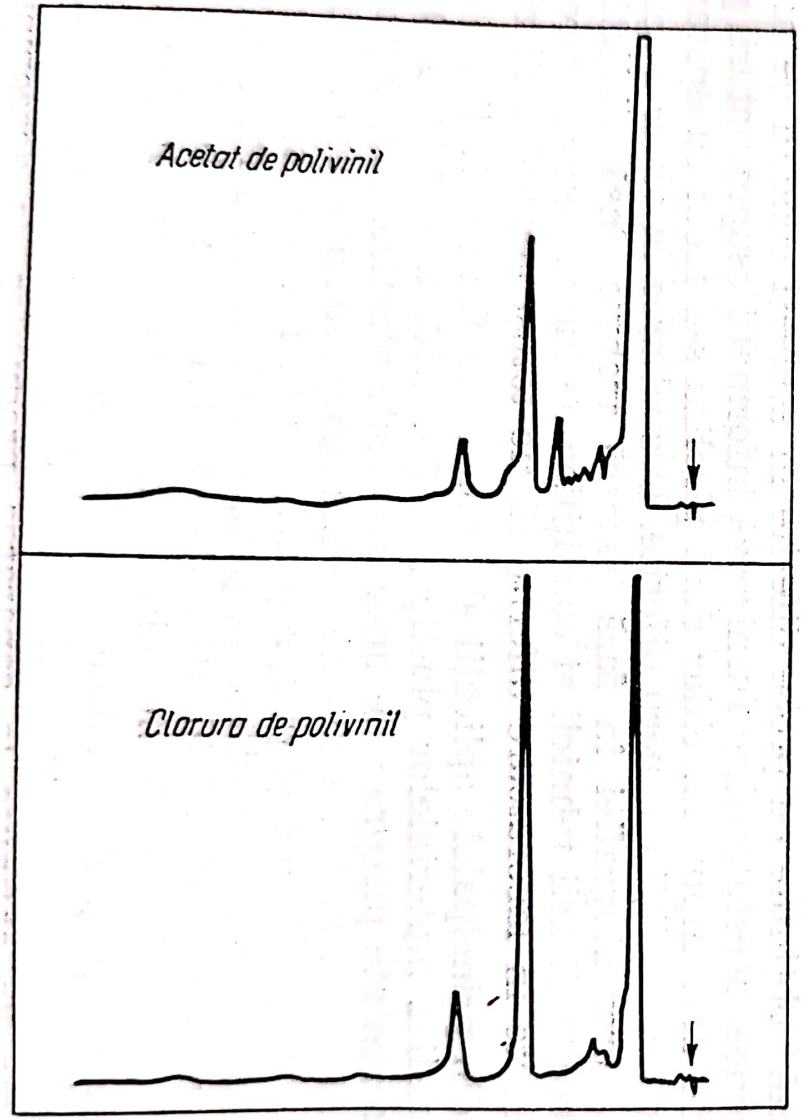


Fig. 4.16. Pirograma acetatului de polivinil și a clorurii de polivinil [85].

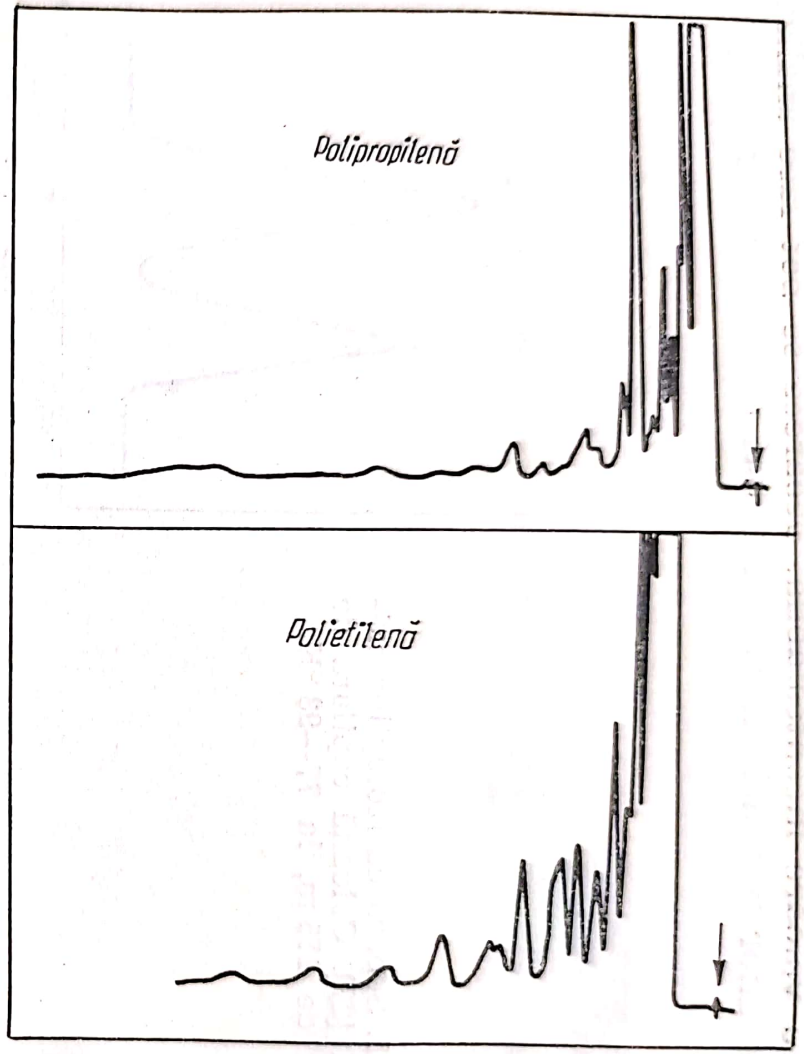


Fig. 4.17. Pirograma polipropilenei și polietilenei [85].

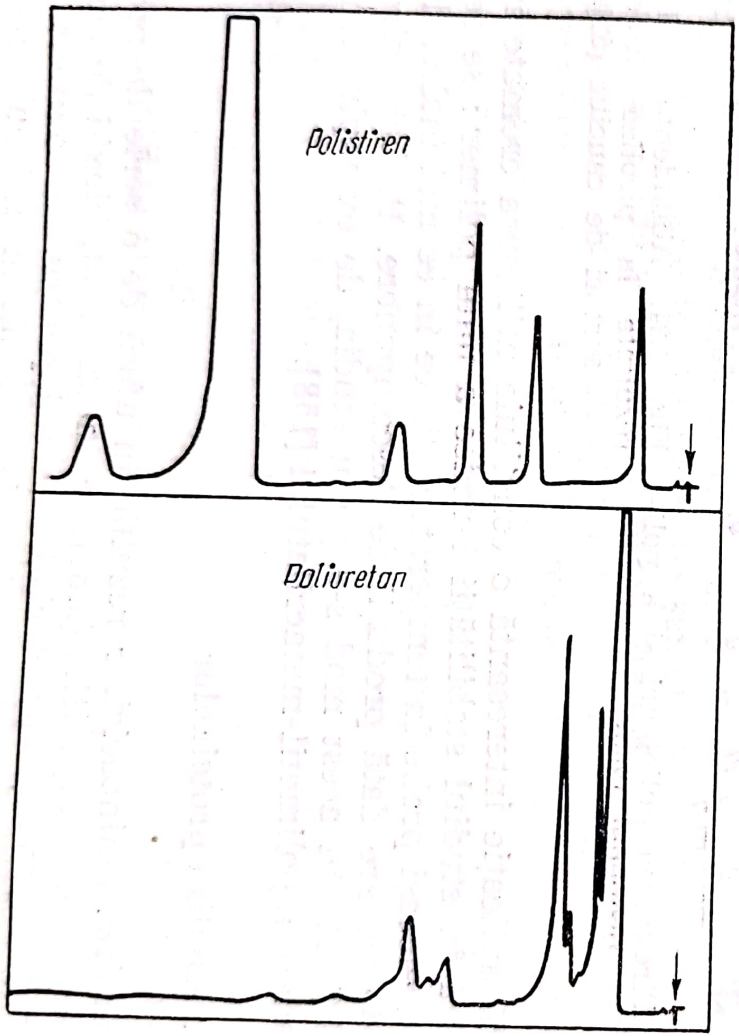


Fig. 4.18. Pirograma polistirenului și poliuretanului [85].

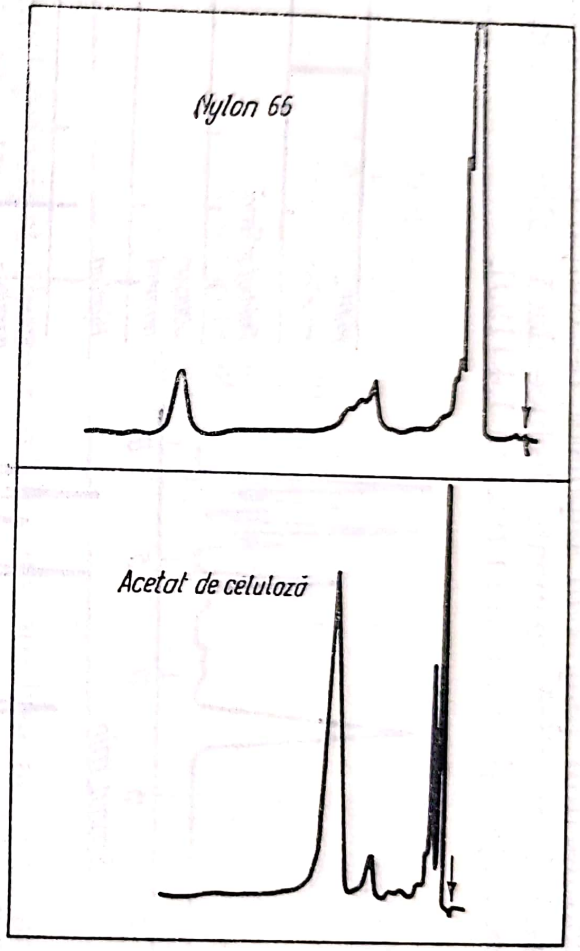


Fig. 4.19. Pirograma „nylon 66"-ului și a acetatului de celuloză [85].

Scanned with OKEN Scanner

de propenă + pentene și cel de butene, rezultate la piroliza polietilenei, este direct proporțional cu densitatea și cu gradul de cristalizare a polimerului [53]. Din raportul de conținut etilenă/butadienă în produsul de piroliză, se poate deduce dacă polimerizarea butadienei are loc în poziția 1,2 sau în poziția 1,4 [199].

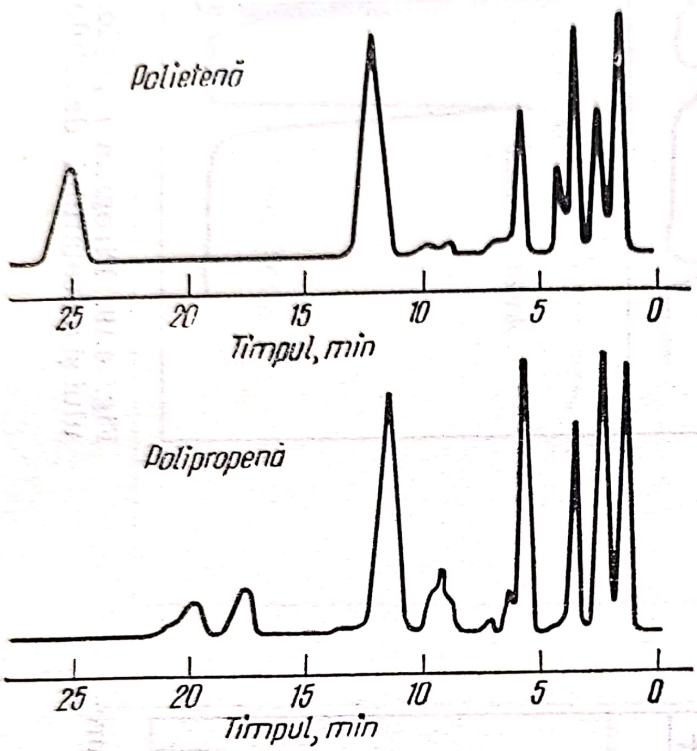


Fig. 4.20. Pirograma polietenei și a polipropenei [250].

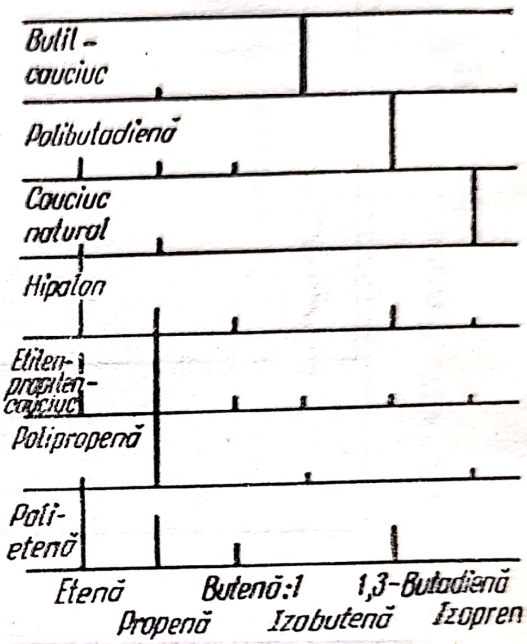


Fig. 4.21. Abundența olefinelor rezultate la piroliza diferitelor sorturi de cauciuc [53].

O altă aplicație interesantă o constituie utilizarea cromatografiei cu piroliză în studiul stabilității termice a unui polimer : se repetă piroliza aceleeași probe la temperaturi din ce în ce mai înalte, determinînd de fiecare dată produșii de descompunere. Pe baza pirogramelor obținute în acest mod s-a putut studia, de exemplu, cinetica de degradare a polimetil-metacrilatului [158].

4.1.7. Analiza proteinelor

La piroliza aminoacizilor rezultă, în afară de o serie de produși de descompunere nespecifici (amoniac, metan, azot, bioxid de carbon, acetonitril) și produși caracteristici numai pentru un anumit aminoacid. De exemplu, pentru aminoacizii cu sulf în moleculă este caracteristică formarea de bioxid de sulf, sulfură de carbon sau oxisulfură de carbon. Astfel de produși caracteristici de descompunere sau

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.3

Produşii principali de piroliză ai aminoacizilor

Aminoacidul	Produşii principali de piroliză	Aminoacidul	Produşii principali de piroliză
Glicina	Acetonă	Taurina	Tiofen
Alanina	Acetaldehidă	Metionina	Metil-propil-sulfură
β-Alanina	Acid acetic	Cistina	Metil-tiofen
Valina	2-Metil-propanol	Fenilalanina	Benzen
Norvalina	*n*-Butanol	Tirozina	Toluen
Leucina	3-Metil-butanol	Triptofan	Amoniac, bioxid de carbon
Izoleucina	2-Metil-butanol		
Serina	Pirazină	Prolina	Pirol
Treonina	2-Etil-etilen-imină	Hidroxiprolina	N-Metil-pirol

componentul principal dintre produşii de piroliză ai unui aminoacid pot servi la identificarea acestuia (tabelul 4.3).

Pe această proprietate se bazează o metodă de identificare a peptidelor şi proteinelor [185], Proba de analizat este supusă pirolizei, după care se face separarea produşilor de descompunere. Prezenţa produşilor caracteristici unui anumit aminoacid indică prezenţa acestuia în proteina iniţială. Separări de acest fel au fost efectuate într-o coloană din oţel inoxidabil (240 cm × 3 mm) umplutură cu 5% 1, 2, 3-*tris* (2-cianoetoxi) propan pe şamotă (80/100 mesh) netratată, cu programare de temperatură între —180 şi +125 °C. Identificarea componentelor s-a făcut cu ajutorul unui spectrometru de masă, dar se poate face şi cu un detector cromatografic obişnuit, pe baza parametrilor de reţinere.

În tabelul 4.4 se enumeră principalii produşi de piroliză ai cîtorva dipeptide, iar în tabelul 4.5 — produşii principali de descompunere ai insulinei, care confirmă compoziţia cunoscută a acestei proteine şi a peptidelor analizate.

O altă metodă de analiză calitativă a unor produşi macromoleculari constă în compararea „spectrelor de piroliză" obţinute prin descompunerea probelor şi analiza produşilor rezultaţi în condiţii identice, fără să se identifice fiecare tip din numărul mare obţinut. În acest fel, se pot identifica şi compara, de exemplu microorganisme de provenienţă diferită, crescute în condiţii diferite. Piroliza se poate efectua separat, nu în curentul de eluent, încălzind timp de 4—5 min în atmosferă de heliu, circa 10 mg probă uscată de microorganisme, la 450 °C ; se analizează apoi amestecul gazos rezultat, într-o coloană capilară cu carbowax, cu programare de temperatură între 50 °C şi

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.4

Produșii principali de piroliză ai peptidelor

Peptida	Produșii de piroliză
Glicil-glicina	Acetonă
Glicil-valina	Acetonă, 2-metil-propanal
Glicil-prolina	Acetonă, pirol
Glicil-metionina	Acetonă, metil-propil-sulfură
Glicil-serina	Acetonă, pirazină
Glicil-triptofan	Acetonă, amoniac
Glicil-alanina	Acetonă, 2-metil-pirol
Alanil-glicina	Acetonă, acetaldehidă, amoniac
Glicil-leucina	Acetonă, ciclopentan
Leucil-glicina	Acetonă, acid acetic

Tabelul 4.5

Produșii principali de piroliză ai insulinei

Aminoacidul	Produșii de piroliză ai insulinei
Glicina	Acetonă
Fenilalanina	Benzen
Compuși cu sulf	COS, CS_2
Prolina	Pirol
Tirozina	Toluen
Acid glutamic	Propenă

150 °C, [197]. Sau, se poate face piroliza direct, introducînd proba în curentul de eluent (azot), încălzind timp de cîteva secunde la 850 °C și apoi se separă produșii pe o coloană cu umplutură de carbowax, cu programare de temperatură între 0 și 200 °C, [218].

O aplicație interesantă a cromatografiei cu piroliză este elucidarea structurii unor combinații organice complexe, prin fragmentare termică combinată cu cromatografie cu reacție. Cu acest procedeu s-au putut identifica, de exemplu, produșii de descompunere ai clorofilei [235].

4.1.8. Alte aplicații analitice

Exemplele amintite referitor la analiza steroidelor și proteinelor relevă importanța cromatografiei în fază gazoasă pentru medicină și biologie. Metoda se utilizează cu succes și în toxicologie și medicină

Scanned with OKEN Scanner

legală [145], la identificarea urmelor de otrăvuri sau medicamente din probe biologice [129].

Utilizarea detectorilor sensibili la derivați halogenați și fosfor-organice permite analiza urmelor de insecticide și erbicide [121, 266].

Un alt domeniu important de aplicații se situează în industria alimentară și cosmetică ; cromatografia în fază gazoasă permite caracterizarea calității unor produși de proveniență diferită formați dintr-un mare număr de substanțe. Cu ajutorul „spectrului cromatografic" se poate compara de exemplu buchetul diferitelor băuturi alcoolice [15, 16] (fig. 4.22) eliminîndu-se factorul subiectiv în controlul calității. Se poate, de asemenea, analiza compoziția esenței de portocale (terpenele) [247] sau de alte fructe, de ceai, cafea și cacao [219] etc. S-a putut determina compoziția fumului de țigară și s-a studiat capacitatea de reținere a produșilor greu volatili de către filtre [84].

Metoda este extrem de utilă la determinarea urmelor de hidrocarburi din gazele de ardere a motoarelor [198] și în studiul eficacității unor filtre pentru evitarea poluării atmosferei în orașe. Pentru analiza urmelor de impurități dintr-un gaz (atmosferă), se pompează

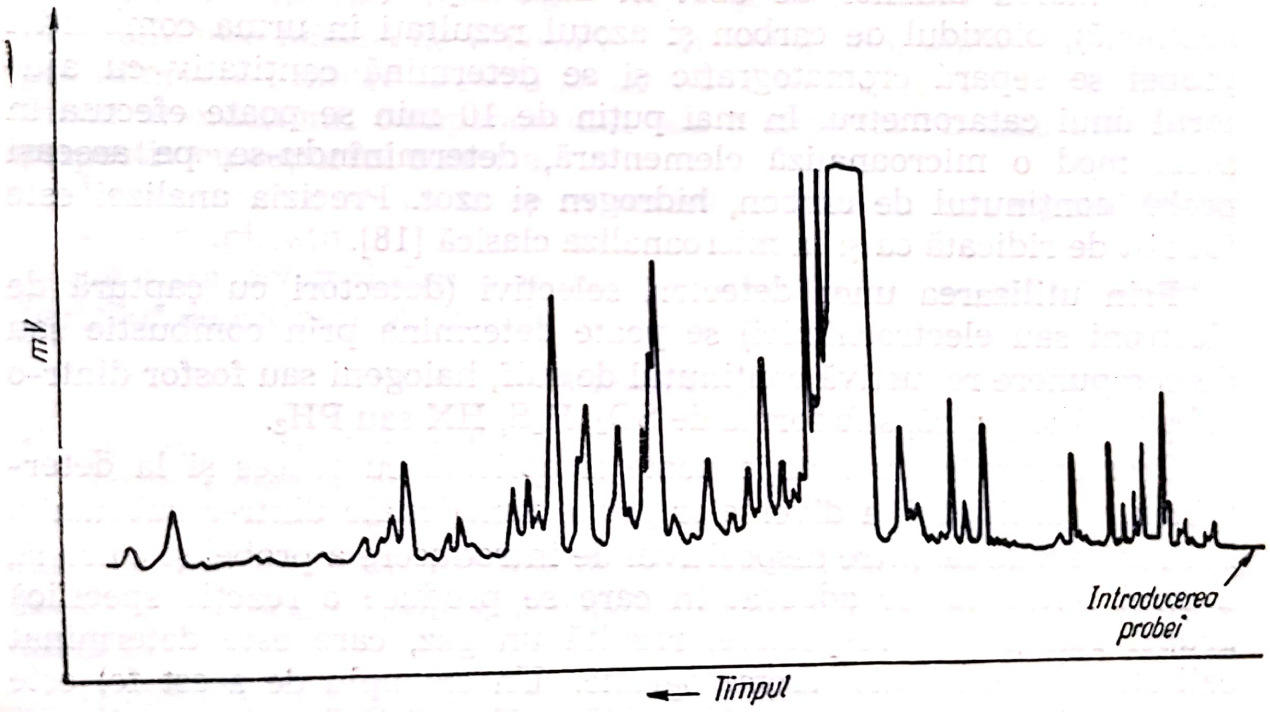


Fig. 4.22. Cromatograma unui extract de Riesling [15].

un volum mare (10—1 000 m^3) din acest gaz printr-un filtru (trapă răcită, adsorbant), iar reziduul obținut se injectează în cromatograf, ca atare sau după ce este extras cu un dizolvant corespunzător. În acest fel s-au identificat urme de hidrocarburi aromatice grele (can-

cerigene) și derivați heterociclici cu azot (acridine), în praful din atmosferă [3, 17, 242].

Cromatografia în fază gazoasă și-a găsit aplicare și în metalurgie (în afară de analiza gazelor de ardere) la analiza conținutului de gaze din metale. La topirea probei respective (oțel) în arc electric (cu electrozi de grafit) într-o atmosferă de heliu, se eliberează gazele incluse în metal (azotul — ca atare, oxigenul — sub formă de oxid de carbon); amestecul gazos rezultat se analizează gaz-cromatografic [141].

4.1.9. Analiza organică elementară

Cromatografia în fază gazoasă, sau mai precis cromatografia cu reacție, și-a găsit o importantă aplicație analitică în domeniul analizei elementare și funcționale. Proba de analizat (0,1—5 mg) este introdusă într-o zonă de combustie, încălzită pînă la 900 °C, unde are loc arderea rapidă a probei, în prezența unui catalizator de oxidare (oxizi de cobalt). Urmează o zonă de reducere pe cupru încălzit, pentru transformarea oxizilor de azot în azot. Apa (uneori convertită la acetilenă), bioxidul de carbon și azotul rezultați în urma combustiei probei se separă cromatografic și se determină cantitativ cu ajutorul unui catarometru. În mai puțin de 10 min se poate efectua în acest mod o microanaliză elementară, determinîndu-se, pe aceeași probă, conținutul de carbon, hidrogen și azot. Precizia analizei este tot atît de ridicată ca și în microanaliza clasică [18].

Prin utilizarea unor detectori selectivi (detectori cu captură de electroni sau electrochimici) se poate determina prin combustie sau descompunere reductivă conținutul de sulf, halogeni sau fosfor dintr-o substanță organică, sub formă de SO_2, H_2S, HX sau PH_3.

Cromatografia cu reacție poate fi aplicată cu succes și la determinarea cantitativă a diverselor grupe funcționale dintr-o substanță. Prin intercalarea, între dispozitivul de introducere a probei și coloană, a unui microreactor adecvat în care se produce o reacție specifică grupei funcționale respective, rezultă un gaz, care este determinat calitativ și cantitativ cromatografic. Un exemplu de acest fel este analiza hidrogenului activ (din OH, NH_2, COOH) prin reacție pe hidrură de litiu-aluminiu.

Aminele primare pot fi determinate în urma reacției lor cu o soluție de azotit de sodiu și acid acetic; azotul eliberat este introdus apoi în cromatograf. În literatura de specialitate sînt descrise o mare varietate de reacții asemănătoare [18].

Scanned with OKEN Scanner

4.2. APLICAȚII NEANALITICE

4.2.1. Determinări de constante fizico-chimice

În §.2.1. și §.2.2. s-a discutat legătura dintre parametrii de reținere și proprietățile termodinamice ale componentelor și fazelor, respectiv dintre forma picului și dinamica procesului de separare. Relațiile deduse permit calcularea parametrilor de reținere și a eficacității coloanei dacă se cunosc valorile constantelor termodinamice și cinetice respective.

Se poate însă inversa problema : cunoscîndu-se valorile parametrilor de reținere, determinate experimental, se calculează parametrii termodinamici, cinetici și hidrodinamici ai sistemului respectiv — pe baza aceloraşi relații deduse în §. 2.1. și § 2.2. Prin simplitatea metodicii de lucru și rapiditatea ei cromatografia în fază gazoasă constituie o metodă elegantă de determinare a coeficienților de activitate, a căldurilor și entropiilor de dizolvare și adsorbție, a constantelor de echilibru la formarea unor complecși, a izotermelor de adsorbție și a suprafeței adsorbanților, a maselor moleculare, a coeficienților de difuziune etc. Toate aceste determinări necesită, însă, anumite măsuri de precauție, din cauza unor surse de erori care pot interveni ; dintre acestea se amintesc în special perturbațiile datorite interacțiunii componentului sau eluentului cu faza staționară, respectiv cu suportul acesteia.

În continuare se va trece în revistă, foarte sumar, stadiul actual al acestor aplicații.

La baza determinării mărimilor termodinamice cu ajutorul parametrilor de reținere stă relația fundamentală :

$$V_N = KV_S$$

și expresiile care derivă din aceasta și care au fost deduse în §. 2.1.

Solubilitatea unui gaz. Solubilitatea unui gaz, care este componentul de separat, într-un lichid, ce constituie faza staționară în coloană, este exprimată prin constanta Henry, $\mathcal{H}$, care se poate determina cu ajutorul relației (2.29) ținînd seama și de relația (2.14).

O metodă simplă de determinare a solubilității unui gaz într-o soluție de electroliți, de exemplu a oxigenului în soluții apoase de KOH sau H_2SO_4, se bazează pe tehnica cromatografiei gazoase, fără însă să presupună măsurarea parametrilor de reținere [88, 89]. În instalația cromatografică, înaintea tubului de uscare a gazului, care este urmat de coloana cromatografică cu sită moleculară, se montează un tub de sticlă prevăzut la bază cu o frită ; în acest tub se introduc

Scanned with OKEN Scanner

circa 5 ml soluție saturată cu gazul respectiv la temperatura dorită (—50 pînă la +70 °C). Eluentul, heliu sau hidrogen, barbotează prin frită în soluția din tub și degajă rapid gazul dizolvat. Ca rezultat, în cromatogramă apare picul gazului probă, a cărui arie este proporțională cu cantitatea de gaz dizolvată în lichid și din care se determină solubilitatea (constanta $\mathcal{K}$) gazului în lichidul respectiv.

Căldura de sorbție. Determinarea căldurii de sorbție a unui gaz sau a unor vapori într-un lichid (utilizat ca fază staționară) se face pe baza relației liniare (2.48) dintre lg V_g și $1/T$.

Căldura de adsorbție a unui gaz pe un adsorbant solid se determină analog, din relația (2.61).

Entropia. Experimental s-a stabilit [261], că în cadrul unei serii omologe logaritmul volumului de reținere ajustat V'_R crește liniar cu entropia absolută, S^0, a componentelor.

$$\lg V'_R = aS^0 + b$$

unde a și b sînt constante. Într-adevăr, această rezultă ținînd seama de relația (2.14) și avînd în vedere dependența exponențială a coeficientului de repartiție de energia liberă. Logaritmul volumului de reținere variază liniar și cu numărul de atomi de carbon din molecula componentului în cadrul unei serii omologe. Deci, pe baza parametrilor de reținere se pot calcula entropiile unui mare număr de substanțe organice, cunoscînd doar entropia unui singur reprezentant al unei serii omologe și incrementul de entropie pentru o grupă CH_2. Precizia determinărilor poate fi de ± 1 unitate de entropie [261].

Coeficientul de activitate și fugacitatea. Relațiile (2.45) și (2.46) permit, așa cum s-a arătat în §. 2.1., fig. 2.1, *b*, determinarea celui de al doilea coeficient virial, B, și a coeficientului de activitate, γ^0. Dacă se pot neglija interacțiunile între moleculele componentului și ale eluentului, este valabilă relația (2.36) sau (2.37). Dacă nu se pot determina coeficienții B_{ii}, se poate utiliza aceeași relație, ținînd, însă, seama de faptul că, coeficientul de activitate astfel determinat reprezintă un parametru al comportării neideale a componentului atît în soluție, cît și în faza gazoasă [263].

Combinînd relațiile liniare lg $V_g = f(p_i^0)$ și lg $V_g = f(1/T)$, valabile pentru serii omologe, se pot determina prin extrapolare valorile lui γ_i^0 și pentru alte temperaturi decît cele la care s-a măsurat direct și, de asemenea, pentru termeni ai seriei omologe respective pentru care nu se cunosc valorile p_i^0. Pentru a îndeplini practic condiția de diluție infinită, trebuie să se lucreze cu cantități cît mai mici de probă, încît concentrația probei în eluent să nu depășească 0,5—1% mol la intrarea în coloană. În funcție de proprietățile adsorbante ale supor-

Scanned with OKEN Scanner

tului, acesta trebuie impregnat cu o cantitate suficientă de fază staţionară lichidă pentru ca să se evite efectele perturbatoare.

La determinări foarte precise, în locul presiunilor de saturaţie p_i^0, trebuie introduse fugacităţile $f = x_i p$, pentru a ţine cont de interacţiunile component — fază mobilă. În general, însă, nu este necesară această măsură de precauţie.

Determinări de coeficienţi de activitate, γ^0, au fost efectuate de către numeroşi autori [10, 182, 208, 209] valorile experimentale concordînd cu cele calculate teoretic cu erori în jur de 1%.

Relaţia (2.40) sau (2.42) corelează coeficientul de activitate, γ^0, cu variaţia de entalpie şi entropie molară de amestecare (ΔH^{am}, respectiv ΔS^{am}); dar determinarea acestora este extrem de sensibilă la erori experimentale.

Presiunea de saturaţie şi temperatura de fierbere. Din variaţia volumului de reţinere, V_g, cu temperatura, relaţia (2.48), se poate determina căldura de vaporizare, ΔH^v, [57]. Regula lui Trouton (2.49) permite atunci determinarea punctului de fierbere. Din legea Clausius-Clapeyron (2.41) se determină presiunea de saturaţie.

Masa moleculară. Cu ajutorul relaţiei (2.39) se pot determina într-un mod simplu masele moleculare; metoda este utilă în special pentru mase moleculare mari, pentru care procedeele crioscopice sînt greoaie şi puţin precise. Se scrie relaţia (2.39) sub forma logaritmică:

$$\ln \gamma_i^0 = \ln (\text{const.}) - \ln M_L - \ln f_i^0 - \ln V_g \qquad (4.2)$$

şi se compară cu ecuaţia lui Flory-Huggins [163] scrisă sub forma:

$$\ln \gamma_i^0 = -\ln M_L + \ln \rho_L + \ln \overline{V}_i^m - \frac{\rho_L \overline{V}_i^m}{M_L} + (W+1) \qquad (4.3)$$

unde $V_L^m / \overline{V}_i^m = M_L / \rho_L \overline{V}_i^m$, iar W este un parametru de interacţiune (V_L^m şi ρ_L reprezintă volumul molar şi respectiv densitatea fazei lichide la temperatura coloanei, iar $\overline{V}_i^m$ este volumul molar parţial al componentului, în aceleaşi condiţii). Rezultă:

$$\frac{\rho_L}{M_L} = [\ln V_g + \ln f_i^0 + \ln \rho_L + \ln \overline{V}_i^m - \ln (\text{const.}) + (W+1)] \frac{1}{\overline{V}_i^m}. \qquad (4.4)$$

Pentru două coponente, i şi j, cu structură foarte asemănătoare şi două faze lichide asemănătoare, a şi b, avînd:

$$W_{ia} \approx W_{ib}, \quad W_{ja} \approx W_{jb}$$

$$(W_{ia} - W_{ja}) \approx (W_{ib} - W_{jb})$$

Scanned with OKEN Scanner

rezultă relaţia

$$\ln \frac{[V_{gj}/V_{gi}]_a}{[V_{gj}/V_{gi}]_b} = \left[\frac{\rho_a}{M_a} - \frac{\rho_b}{M_b}\right](V_j^m - V_i^m). \qquad (4.5)$$

Deoarece a doua paranteză din membrul drept al relaţiei (4.5) reprezintă o diferenţă de termeni, s-a putut înlocui volumul molar parţial, $\overline{V}_i^m$, al componentului prin volumul lui molar : $\overline{V}_i^m = V_i^m = M_i/\rho_i$. Rapoartele volumelor specifice de reţinere, din membrul drept al relaţiei (4.5) reprezintă, de fapt, reţinerile relative ale componentelor i şi j în fazele a şi b $[r_{ji}]_a$ şi $[r_{ji}]_b$. Cunoscînd densităţile, ρ_a şi ρ_b , şi masa moleculară a uneia din fazele lichide, de exemplu M_a, se poate calcula masa moleculară a celeilalte faze, M_b , cu relaţia :

$$\frac{1}{M_b} = \frac{\rho_a}{\rho_b M_a} - \frac{\ln([r_{ji}]_a/[r_{ji}]_b)}{\rho_b (V_j^m - V_i^m)}. \qquad (4.6)$$

De exemplu, pentru *n*-hexan (*i*) şi *n*-heptan (*j*) pe *n*-eicosan (*a*) şi scalan (*b*) cu ajutorul valorilor experimentale prezentate în tabelul 4.6 se obţine valoarea $M_b = 422$ pentru masa moleculară a scalanului, în foarte bună concordanţă cu valoarea reală de 422,8 [183].

Tabelul 4.6

Determinarea gaz-cromatografică a masei moleculare [183]

	$[r_{ji}]_a$	$[r_{ji}]_b$	M	δ
Componentul				
n-Hexan (*i*)			86,2	0,6284
n-Heptan (*j*)	2,715	2,676	100,2	0,6555
Faza staţionară				
n-Eicosan (*a*)			282,54	0,7667
Scalan (*b*)			?	0,7886

Izoterme de adsorbţie. Forma generală a izotermei de sorbţie este dată de relaţia (2.25). Dacă izoterma este neliniară, coeficientul cromatografic de repartiţie, K, reprezintă derivata izotermei în raport cu concentraţia componentului în faza mobilă :

$$\frac{dc_S}{dc_M} = K = \frac{V_N}{V_S} \qquad (4.7)$$

Scanned with OKEN Scanner

unde s-a ţinut seama şi de relaţia (2.14). Consecinţa neliniarităţii izotermei este forma asimetrică a picului componentului, care pentru cazul cel mai frecvent — al adsorbţiei de tip Langmuir — prezintă un vîrf ascuţit urmat de o ramură de desorbţie cu un tailing pronunţat (fig. 4.23). Diagrama semnal-timp (cromatograma) reprezintă funcţia $c_M = f(V_N / V_S)$ — ţinîndu-se seama, bineînţeles, de factorul de sensibilitate al detectorului ; prin simpla integrare grafică a picului componentului urmînd ramura finală a picului, se obţine izoterma de adsorbţie :

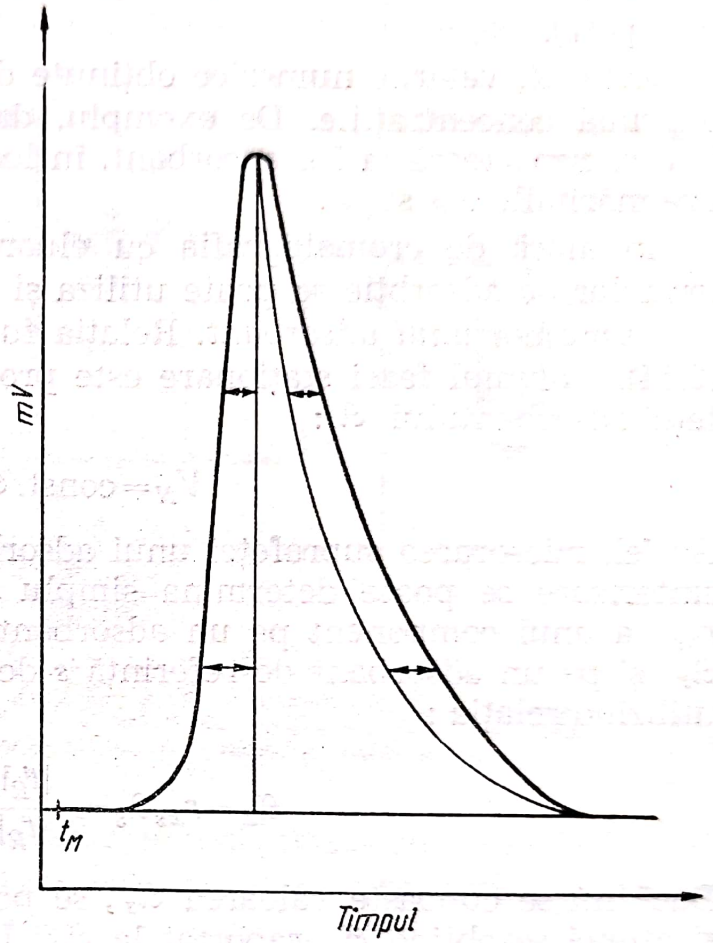


Fig. 4.23. Determinarea cromatografică a izotermei de adsorbţie.

$$\int_0^{c_M} \frac{dc_S}{dc_M} = \frac{1}{V_S} \int_0^{c_M} V_N dc_M \qquad (4.8)$$

Întrucît lăţimea picului nu se datorează numai neliniarităţii izotermei, ci şi comportării neideale, difuziunii şi stării de neechilibru (transfer de masă), este necesară o corecţie corespunzătoare. Pentru aceasta din volumul de reţinere măsurat la concentraţia c_M a componentului, se scad o valoare egală cu distanţa dintre perpendiculara

Scanned with OKEN Scanner

coborîtă din vîrful picului și frontul picului (fig. 4.23), [122]. Pentru a reduce aceste influențe la minim, se lucrează cu un debit optim de eluent (corespunzător la $\overline{H}_{min}$) și cu o coloană cu o astfel de lungime încît tailingul să permită măsurarea exactă. Avantajele metodei sînt bine puse în evidență mai ales la suprafețe adsorbante mici [237].

Evident, valorile numerice obținute depind de unitățile în care se exprimă concentrațiile. De exemplu, dacă cantitatea de gaz adsorbită se raportează la 1 g adsorbant, în loc de mărimea V_S se vor utiliza mărimile w_S și ρ_S.

În afară de cromatografia cu eluare, pentru determinarea izotermelor de adsorbție se poate utiliza și cromatografia frontală [226].

Suprafața unui adsorbant. Relația fundamentală utilizată este tot (2.14). Volumul fazei staționare este proporțional cu mărimea suprafeței adsorbantului $\mathcal{A}$:

$$V_N = \text{const.}\, \mathcal{A}. \tag{4.9}$$

Astfel, micșorarea suprafeței unui adsorbant în urma unui proces de sinterizare se poate determina simplu măsurînd reținerea relativă, r_{xs}, a unui component pe un adsorbant x cu suprafața necunoscută $\mathcal{A}_x$ și pe un adsorbant de referință s de suprafață cunoscută $\mathcal{A}_s$ și utilizînd relația :

$$\mathcal{A}_x = r_{xs}\mathcal{A}_s = \frac{[t'_R]_x}{[t'_R]_s}\mathcal{A}_s. \tag{4.10}$$

Dacă nu se cunoaște valoarea $\mathcal{A}_s$, se poate lua prin definiție $\mathcal{A}_s = 1$ și atunci se obține $\mathcal{A}_x$ raportat la $\mathcal{A}_s$. În cazul izotermelor neliniare de adsorbție, cînd timpul de reținere variază cu concentrația componentului, determinarea suprafeței adsorbantului se face din izoterma de adsorbție Langmuir sau BET, care se obține tot cromatografic. Notîndu-se cu V_m, volumul de component adsorbit la formarea unui strat monomolecular pe w_S grame de adsorbant, suprafața adsorbantului va fi dată de relația :

$$\mathcal{A}_s = \frac{S_0 V_m}{w_S} \tag{4.11}$$

unde S_0 este suprafața pe care se dispune, în strat monomolecular, 1 ml de component ; aceasta poate fi calculată la rîndul ei din suprafața secțiunii moleculare a componentului.

O metodă simplă de determinare a izotermelor de adsorbție și a suprafețelor adsorbante [194] și pe care se bazează sorptometrele

Scanned with OKEN Scanner

(fig. 4.24), [62], produse de diverse firme, utilizează de asemenea tehnica cromatografiei gazoase, fără să apeleze însă la măsurarea parametrilor de reținere pentru calcularea rezultatelor. Trecînd un amestec de heliu-azot, de compoziție cunoscută, peste proba de măsurat (adsorbantul solid), se stabilește linia de zero pe înregistrator. Răcind apoi proba la temperatura azotului lichid, se adsoarbe pe supra-

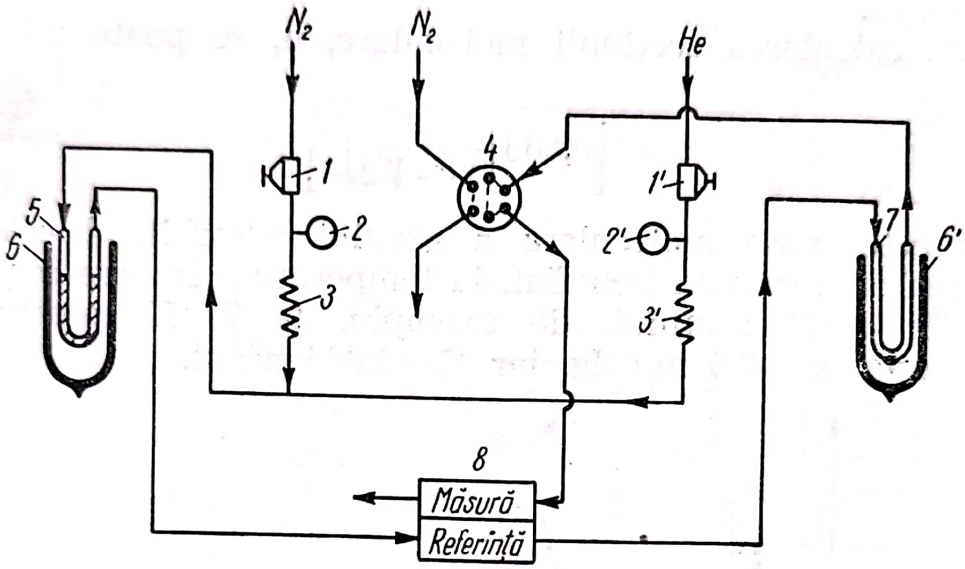


Fig. 4.24. Schema de principiu a sorptometrului :
1, 1' — ventile de reglare a debitului; *2, 2'* — manometre; *3, 3'* — capilare tampon; *4* — „by-pass"; *5* — trapă de purificare; *6, 6'* — vase Dewar; *7* — tubușor pentru probă; *8* — detector (catarometru).

fața ei o cantitate de azot care este proporțională cu aria picului înregistrat. Se restabilește linia de zero, se scoate proba din incinta de termostatare cu azot lichid și se înregistrează un nou pic, invers, a cărui suprafață este proporțională cu cantitatea de azot desorbită, fig. 4.25. Repetînd operația cu trei rapoarte diferite He/N_2, se poate determina izoterma de adsorbție cu ajutorul ecuației BET (2.59), care reprezintă o dreaptă :

$$y = \alpha \cdot x + \beta$$

cu panta $\alpha = (E-1)/V_m E$ și ordonata la origine $\beta = 1/V_m E$. Volumul gazului adsorbit în primul strat monomolecular, V_m, se obține din valorile α și β :

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta},$$

Introducînd valoarea lui V_m în relația (4.11), se obține suprafața adsorbantului $\mathcal{A}_s$.

Valoarea S_0 se poate calcula la rîndul său din aria secțiunii unei molecule adsorbite, σ :

$$S_0 = \frac{N}{V}\sigma = 0{,}26916\,\sigma,$$

unde N este numărul lui Avogadro, iar V este volumul molar al gazului adsorbit.

Pentru calcularea secțiunii moleculare, σ, se poate utiliza formula :

$$\sigma = 4\left[0{,}866\left(\frac{M}{4Nd\sqrt{2}}\right)^{2/3}\right],$$

unde M este masa moleculară a gazului adsorbit, d este greutatea specifică a gazului lichefiat, la temperatura la care are loc adsorbția. În cazul azotului, de exemplu, la 77 °K, presiunea de saturație este $p_0 = 835$ mmHg, iar $S_0 = 4{,}386$ m^2/ml.

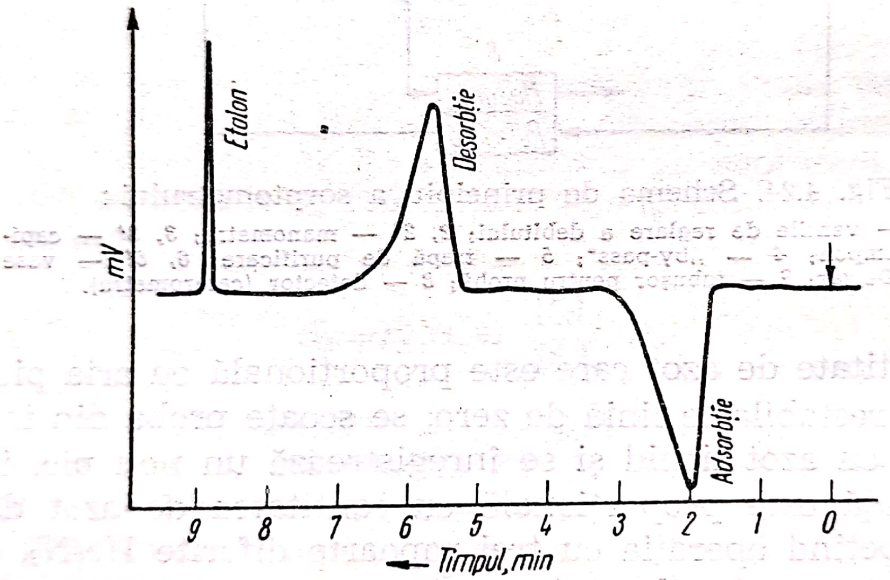


Fig. 4.25. Determinarea cromatografică a suprafeței unui adsorbant, cu metoda dinamică (sorptometru).

Suprafața specifică a unui catalizator. Prin chemosorbția unui gaz (H_2, O_2, SH_2, CO) pe centrii activi metalici (Pt, Ni, Pd) ai suprafeței catalizatorului, se poate determina cu metoda cromatografică suprafața specifică a acestuia [40, 205, 259]. Un procedeu comod este oxidarea superficială a metalului, reducerea oxidului cu hidrogen și determinarea, pe cale cromatografică, a excesului de hidrogen dozat. Prin tratarea probei în atmosferă de hidrogen la o anumită temperatură și presiune, pe o durată de timp cunoscută, după care se înlocuiește

hidrogenul cu un curent de gaz inert (Ar, N_2), se poate determina cantitatea de hidrogen chemosorbită în aceste condiții, prin desorbția lui la temperaturi mai înalte, fig. 4.26. În fig. 4.27 sînt reprezentate izobarele de chemosorbție obținute în acest fel pentru un catalizator de platină cu diferite grade de sinterizare. Înregistrînd variația în timp a semnalului hidrogenului (fig. 4.28) la desorbția lui de pe pa-

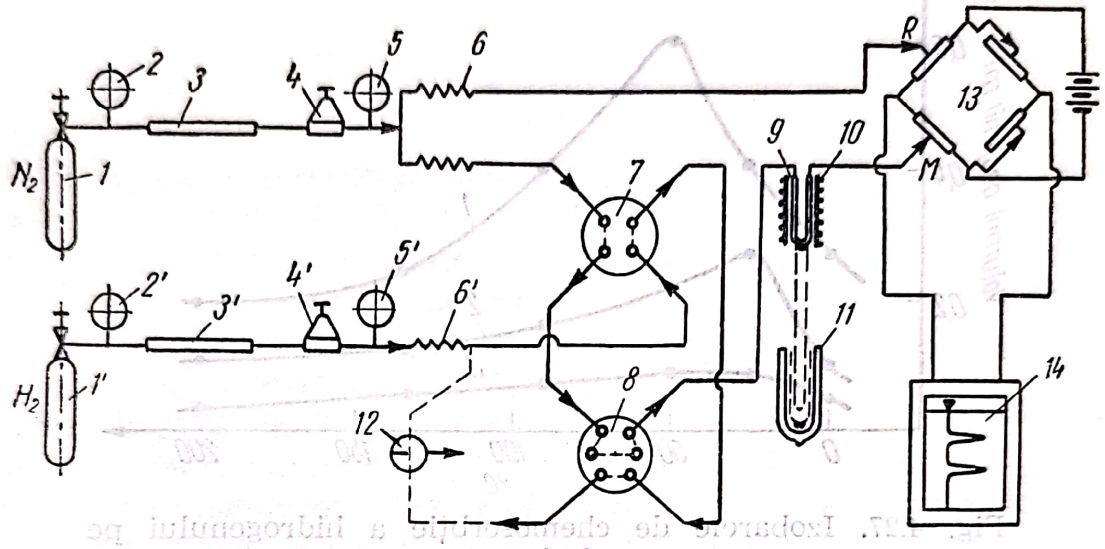


Fig. 4.26. Schema de principiu a unei aparaturi pentru studiul chemosorbției :

1, 1' — surse de gaz ; *2, 2'* — manometre ; *3, 3'* — tuburi de purificare ; *4, 4'* — ventile de reglare a debitului ; *5, 5'* — manometre ; *6, 6'* — capilare ; *7* — robinet cu 4 căi; *8* — „by-pass"; *9* — tubușor pentru probă; *10* — cuptor; *11* — vas Dewar; *12* — robinet cu 3 căi, *13* — catarometru; *14* — instrument înregistrator.

ladiu, din palierul curbei se determină viteza și energia de desorbție. Reușita măsurătorilor de chemosorbție depinde de gradul de puritate al eluentului în ce privește urmele de oxigen și de etanșeitatea perfectă a tuturor legăturilor în circuitul gazos.

Constantele de echilibru ale unor reacții reversibile. Cromatografia în fază gazoasă își găsește un domeniu interesant de aplicație la determinarea constantelor de echilibru ale unor reacții de dimerizare sau cu formare de complecși, pe baza măsurării experimentale a coeficientului cromatografic de repartiție, K și utilizînd relația (2.14) pentru volumele de reținere. De exemplu, în cazul reacțiilor de dimerizare pentru care este valabilă relația (2.66), reprezentarea grafică a variației $K=f(c_M)$ dă o dreaptă din a cărei pantă și ordonată la origine se obțin direct $2K_2^2/K_1$, respectiv constanta K_2 [214]. Constanta de echilibru s-a determinat, de asemenea, și pentru reacții cu formare de complecși [215]. Interpretarea unor asemenea determinări trebuie însă făcută cu atenție, ținîndu-se seama de erorile care ar putea fi

introduse, de exemplu, neatingerea echilibrului reacției respective din cauza unei viteze prea mici de transfer de masă în faza staționară.

Coeficienții de difuziune gaz-gaz. Relațiile deduse în §. 2.2 și care corelează lățimea picului unui component cu procesele dinamice (ci-

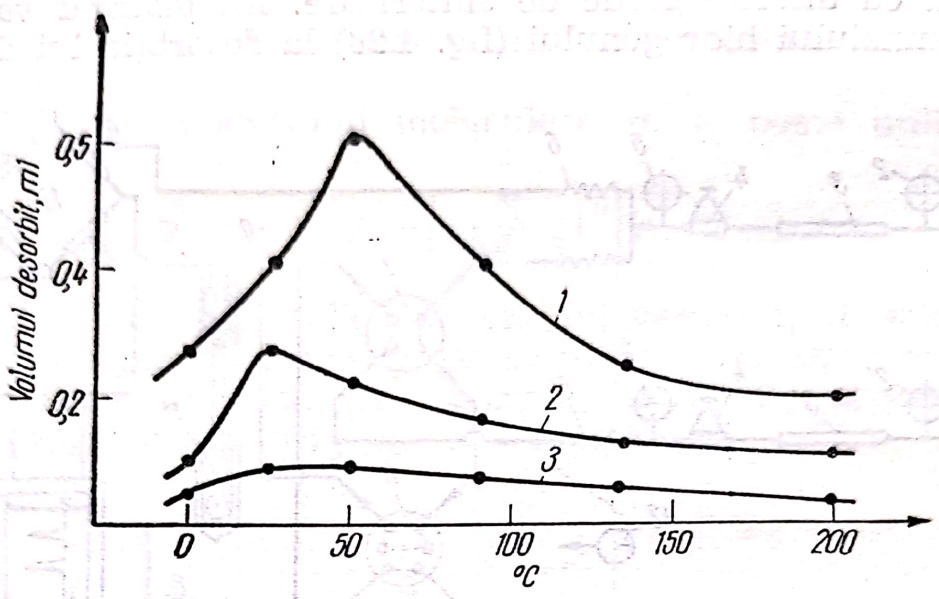


Fig. 4.27. Izobarele de chemosorbție a hidrogenului pe platină :

1 — pe platină activă nesinterizată; *2* — pe platină sinterizată timp de 4 h la 200 °C; *3* — pe platină sinterizată timp de 1 h la 350 °C.

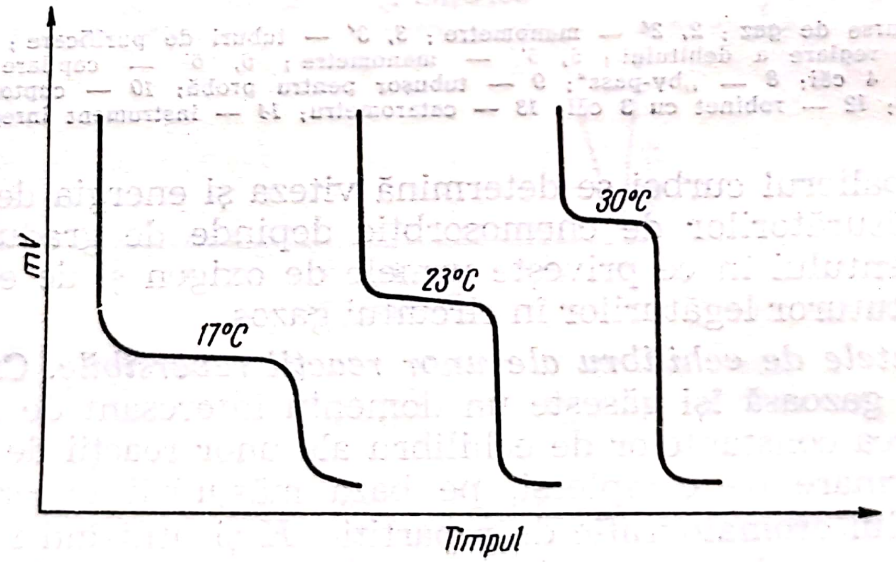


Fig. 4.28. Determinarea vitezei și energiei de desorbție a hidrogenului din paladiu.

netice) din coloana de separare, pot servi la determinarea gaz-cromatografică a unor proprietăți fizice ale substanțelor implicate.

În acest sens, cea mai importantă aplicație o constituie determinarea cromatografică a coeficienților de difuziune gaz-gaz, D_G, din înăl-

ţimea talerului teoretic, H, corespunzătoare picului componentului care s-ar obţine utilizînd, în locul coloanei cromatografice, un tub gol. În aceste condiţii, ecuaţia lui Van Deemter devine :

$$H = \frac{2D_G}{u} + H_{CG}u = \frac{D_G}{u} + \frac{r_0^2}{24D_G}u \qquad (4.12)$$

sau, la viteze u foarte mici, $H = 2D_G/u$. Pentru coeficientul de difuziune rezultă expresia :

$$D_G = \frac{u}{4}\left(H \pm \sqrt{H^2 - \frac{r_0}{3}}\right) \qquad (4.13)$$

în care se ia în paranteză semnul „+" dacă $u < D_G$ $(48/r_0)$, respectiv semnul „—" dacă $u > D_G$ $(48/r_0)$. Relaţiile sînt, însă, valabile numai pentru componente cu puncte de fierbere mult mai joasă decît temperatura de lucru (gaze permanente) ; în caz contrar trebuie să se ţină seama şi de adsorbţia componentului pe peretele tubului (termenul C_S din ecuaţia înălţimii talerului) [101].

Dependenţa înălţimii talerului teoretic de propriităţile hidrodinamice ale umpluturii deschide perspective interesante pentru determinarea acestor proprietăţi. Însă caracterul ei complex a limitat, pînă în prezent, aceste aplicaţii la numai cîteva cazuri simple.

4.2.2. Studiul catalizei eterogene

Măsurarea suprafeţelor adsorbanţilor şi studiul proceselor de chemosorbţie, discutate mai înainte, constituie exemple de aplicare a cromatografiei gaz-solid în studiul catalizei eterogene.

În mod frecvent, la studiul proceselor catalitice se utilizează cromatografia cu reacţie. Procedeul este următorul : Microreactorul intercalat între dispozitivul de introducere a probei şi coloana cromatografică conţine catalizatorul de studiat. În curentul de eluent se introduce o probă formată din amestecul de reactanţi. Produşii de reacţie care ies din microreactor sînt separaţi în coloana cromatografică [150, 63]. În funcţie de condiţiile de reacţie alese şi de natura catalizatorului, compoziţia produsului de reacţie variază calitativ şi cantitativ, ceea ce permite studiul rapid al diferitelor procese catalitice.

O reacţie chimică care are loc în prezenţa unui catalizator eterogen se poate urmări şi într-un alt mod [202] : Catalizatorul constituie el însuşi umplutura coloanei de separare. Injectînd într-o asemenea coloană o cantitate a de reactant A, are loc, de exemplu, o reacţie de ordinul I de tipul :

$$A \rightarrow B \qquad (4.14)$$

Scanned with OKEN Scanner

Se obține o cromatogramă de forma celei din fig. 4.29. Produsul B rezultat în acest caz este mai slab adsorbit pe catalizator decît reactantul A și dă un pic foarte ascuțit și cu un tailling pronunțat, prelungit pînă în picul simetric al lui A, ceea ce corespunde scăderii con-

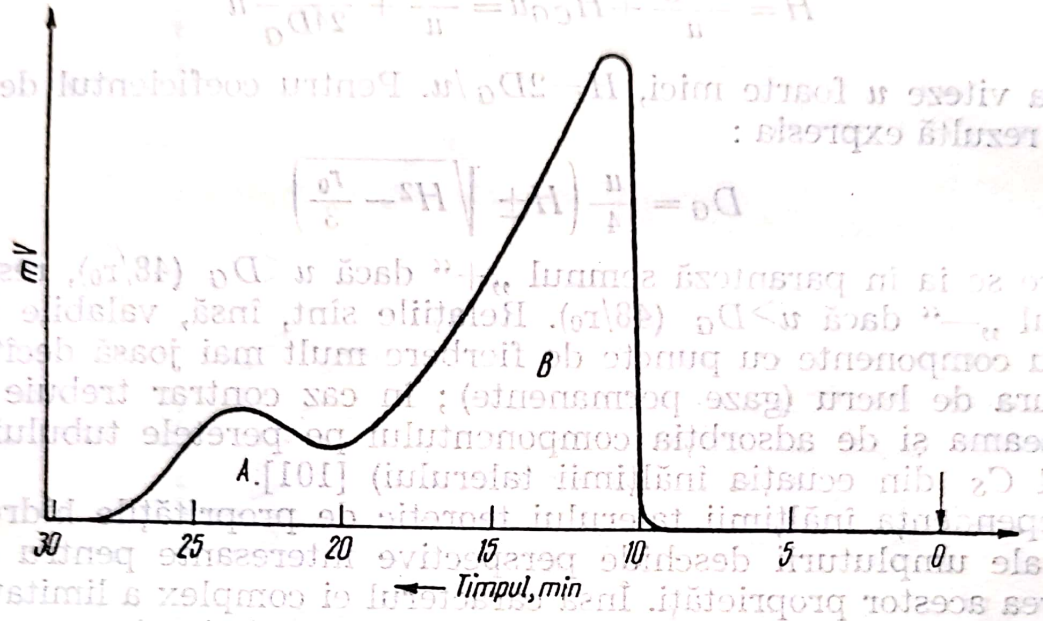


Fig. 4.29. Determinarea vitezei de reacție [202]:
A — picul reactantului; B — picul produsului de reacție.

tinue a vitezei de reacție de-a lungul coloanei pe măsură ce se consumă reactantul A.

Înălțimea semnalului corespunzător maximului picului B este proporțională cu viteza de reacție la intrarea în coloană, la momentul inițial; înălțimea semnalului la un timp care corespunde unei fracțiuni, m, între maximele picurilor B și A, este proporțională cu viteza de reacție la timpul mt_R, t_R fiind timpul de reținere al reactantului A. Pentru o reacție de ordinul I, viteza de reacție este proporțională cu cantitatea de reactant A prezentă în coloană, adică cu $f\,(a-x)$, unde x este cantitatea de A descompusă după timpul t, iar f este fracțiunea de molecule de reactant, din numărul total, prezentă pe suprafața catalizatorului. Ecuația cinetică:

$$\frac{dx}{dt} = k\,f\,(a-x) \qquad (4.15)$$

integrată, dă relația:

$$\ln\,(a-x) = -k\,f\,t + \ln a$$

Reprezentînd grafic logaritmul semnalului în funcție de valorile mt_R, se obține o dreaptă cu panta $(-kf)$, unde k este constanta de viteză a reacției. Pentru picuri simetrice ale reactantului, f este constant

pentru o coloană, un reactant și o temperatură date și egal cu $(1-R_F)$, unde $1/R_F$ este raportul între timpii de reținere t_R și t_M. În practică, valorile f sînt foarte apropiate de unitate.

Constanta de viteză astfel determinată se referă la reacția propriu-zisă a moleculelor pe suprafața catalizatorului, încît măsurarea variației lui k cu temperatura permite calcularea energiei de activare reală a reacției propriu-zise și nu a celei aparente.

Un procedeu mai bun pentru determinarea vitezei de reacție constă în stoparea curentului de eluent pentru intervale de timp determinate, cînd reactantul se află în coloană ; după restabilirea debitului inițial, se obține un pic ascuțit al produsului de reacție a cărui arie este proporțională cu cantitatea de produs B, formată în intervalul de timp respectiv [202]. Metoda este sensibilă, simplă și precisă, putînd fi aplicată și în cazul unor reacții de ordinul II, cu mai mulți produși de reacție. Dacă în locul catalizatorului eterogen se folosește o fază staționară lichidă, poate fi studiată în acest mod și cinetica unor reacții catalizate omogen în faza lichidă.

4.2.3. Cromatografia preparativă

În afară de separări în scopuri analitice, cromatografia în fază gazoasă poate fi utilizată și pentru separarea unor cantități mai mari (de ordinul mililitrilor) de substanțe. În acest caz, se folosesc coloane cu diametru mai mare și umpluturi cu o granulație mai mare (cm. respectiv mm). Componentele separate se colectează în trape răcite, iar timpul de apariție a lor se urmărește fie cu un detector care nu consumă componentele, fie cu un detector oarecare, în care se introduce numai o mică fracțiune din debitul de eluent la ieșirea din coloană.

În afară de modul obișnuit, discontinuu, de lucru, în cromatografia preparativă [91, 254] s-au elaborat și diferite tehnici continue de lucru [11]. Alimentînd continuu coloana cu amestecul de separat la o înălțime intermediară (fig. 4.30) și deplasînd de sus în jos umplutura în contracurent cu eluentul, se pot separa două sau trei componente cu un înalt grad de puritate ; colectarea lor se face la baza, mijlocul și respectiv la capul coloanei. A fost separat, de exemplu, amestecul de ciclohexan, metilciclohexan și benzen într-o asemenea aparatură compusă dintr-o coloană principală ($\Phi_l = 2{,}54$ cm) și o coloană secundară ($\Phi_l = 1{,}27$ cm) umplute cu șamotă Johns Manville C 22 (10—22 mesh) impregnată cu 30% polioxietilen — 400-diricinoleat, la 50 °C, într-un curent de aer.

Scanned with OKEN Scanner

În afară de cromatografia continuă mai există cîteva variante metodice ale cromatografiei în fază gazoasă, cu posibilităţi de aplicare analitică şi neanalitică, care au fost amintite în capitolul introductiv.

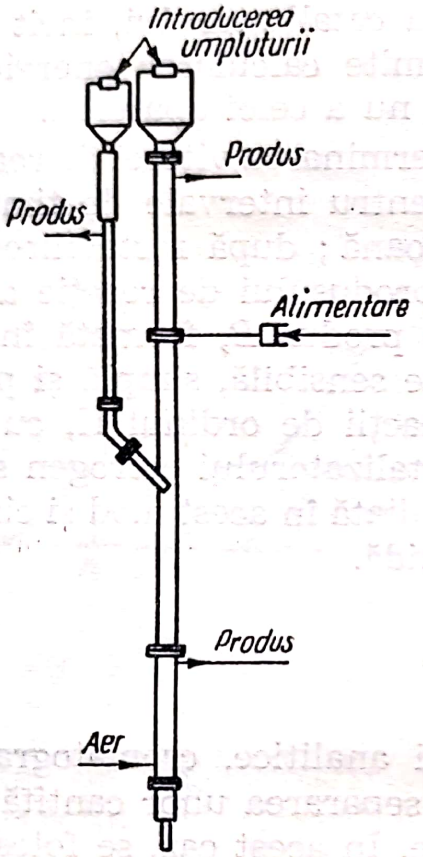


Fig. 4.30. Schema unei instalaţii de separare a trei componente, prin cromatografie continuă [11].

Importanţa acestor variante în comparaţie cu cromatografia obişnuită prin eluare, este însă relativ redusă şi o tratare mai amănunţită ar depăşi cadrul acestei cărţi.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. *Adlard, E. R. J. Gas Chromatog.* **3**, 1965, p. 298.
2. *Akhter, S., Smith, A. H.* Chem. Rev. **64**, 1964, p. 261.
3. *Alberini, G., Cantni, V., Cartoni, G. P.* Gas Chromatography 1966, Londra, ed. A. B. Littlewood, Inst. of Petroleum, 1967, p. 258.
4. *Altenau, A. G., Kramer, R. E., McAdoo, D. J., Merrit, C. J.* Gas Chromatog. **4**, 1966, p. 96.
5. *Altenau, A. G., Merrit, C.* J. Gas Chromatog. **5**, 1967, p. 30.
6. *Altenbury, K.* Gas Chromatographie, Berlin, ed. H. G. Struppe, Akad. Verlag, 1968, p. 1.
7. *Bachmann, L., Bechtold, E., Cremer, E.* J. Catalysis. **1**, 1962 p. 113.
8. *Ball, D. L., Harris, W. E., Habgood, H. W.* J. Gas Chromatog. **5**, 1967, p. 613.
9. *Banthorpe, D. V., Gatford, C., Hollebone, B. R.* J. Gas Chromatog. **6**, 1968, p. 61.
10. *Barker, P. E., Hilmi, A. K.* J. Gas Chromatog. **5**, 1967, p. 119.
11. *Barker, P. E., Huntington, D. H.* J. Gas Chromatog. **4**, 1966, p. 59..
12. *Barker, R. M.* Ber. Bunsenges. physik. Chem., **69**, 1965, p. 786.
13. *Bartel, E. E., van der Walt S. J.* J. Gas Chromatog. **6**, 1968, p. 396.
14. *Bayer, E.* Gas Chromatographie. Berlin, ed. II, Springer, 1962.
15. *Bayer, E.* J. Gas Chromatog. **4**, 1966, p. 67.
16. *Bayer, E. Bässler, L. Z.* analyt. Chem. **181**, 1961, p. 418.
17. *Belu, R., Beschea, C., Grigorescu, I.* Rev. Chim. **18**, 1967, p. 626.
18. *Beroza, M., Coad, R. A.* The Practice of Gas Chromatography. New York, Londra, ed. L. S. Ettre și A. Zlatkis, Interscience Publ. 1967, p. 461.
19. *Bloch, M. G.* Gas Chromatography. 1961, New York, ed. H. J. Noebels, R. F. Wall și N. Brenner, Acad. Press Inc. 1961, p. 133.
20. *Boheman, J., Purnell, J. H.* J. Appl. Chem. 8, 1958, p. 433.
21. *Bothe, H. K., Bredel, H., Obst, D.* Handbuch der Gas Chromatographie, Leipzig, ed. E. Leibnitz și H. Struppe, Akad. Verlag, 1966, p. 235.
22. *Bothe, H. K., Hliblg, H., Popp, P.* Gas Chromatographie 1965, Berlin, ed. H. G. Struppe, Akad. Verlag, 1966, p. 35.
23. *Brenner, N., Cielpinski, E.* Ann. New York Acad. Sci. **72**, 1959, p. 705.
24. *Brookman, D. J., Sawyer, D. T.* Anal. Chem. **40**, 1968, p. 106.
25. *Bruderrek, H., Schneider, W., Halász.* J. Gas Chromatog. **5**, 1967, p. 217.
26. *Bruner, F., Cartoni, G. P.* Anal. Chem. **36**, 1964, p. 1522.
27. *Bruner, F., Cartoni, G. P., Liberti, A.* Anal. Chem. **38** 1966, p. 298.
28. *Burger, J. D.* J. Gas Chromatog. **6**, 1968, p. 177.

Scanned with OKEN Scanner

62. *Ettre, L. S., Brenner, N., Cielpinski, E. W.* Z. physik. Chem. (Leipzig), **219**, 1962, p. 17.
63. *Ettre, L. S., Brenner, N.* J. Chromatog. **3**, 1960, p. 524.
64. *Evans, M. B., Smith, J. F.* J. Chromatogr. **6**, 1961 a, p. 300.
65. *Filbert, A. M., Hair, M. L.* J. Gas Chromatog. **6**, 1968, p. 218.
66. *Fischer, J.* Handbuch der Gas-Chromatographie, Leipzig, ed. E. Leibnitz și H. G. Struppe, Akad. Verlag, 1966, p. 597.
67. *Fryer, J. F., Habgood, H. W., Harris, W. E.* Anal. Chem. **33**, 1961, p. 1515.
68. *Fuller, E. N., Giddings, J. C.* J. Gas Chromatog. **3**, 1965, p. 222.
69. *Giddings, J. C.* Dynamics of Chromatography, Vol. I, Londra, Edward Arnold, 1965.
70. *Giddings, J. C.* J. Chem. Phys. **31**, 1959, p. 1462.
71. *Giddings, J. C.* Ber. Bunsenges. physik. Chem. **69**, 1965, p. 773.
72. *Giddings, J. C.* Gas Chromatography, 1961, New York, ed. N. Brenner, J. E. Callen și M. D. Weiss, Academic Press, 1962, p. 57.
73. *Giddings, J. C., Eyring, H.* J. Phys. Chem. **59**, 1955, p. 416.
74. *Gill, J. M., Hartmann, C. H.* J. Gas Chromatog. **5**, 1967, p. 605.
75. *Gil-Av, E., Feibush, B., Charles-Sigler, R.* Gas Chromatography, 1966. Londra, ed. A. B. Littlewood, Inst. of Petroleum, 1967, p. 227.
76. *Glueckauf, E.* Trans. Faraday Soc. **51**, 1955, p. 34.
77. *Gnauck, G.* Handbuch der Gas-Chromatographie, Leipzig, ed. E. Leibnitz și H. G. Struppe, Akad. Verlag., 1966, p. 200.
78. *Gohlke, R. S.* Anal. Chem. **31**, 1959, p. 535.
79. *Golay, M. J. E.* Gas Chromatography, 1958, New York, ed. D. H. Desty, Academic Press, 1958, p. 36.
80. *Golay, M. J. E.* Analyt. Chem. **40**, 1968, p. 382.
81. *Grant, D. W.* J. Gas Chromatog. **6**, 1968, p. 18.
82. *Griffiths, J., James, D. H., Phillips, C. S. G.* Analyst, **77**, 1952, p. 897.
83. *Grob, K.* Helv. Chim. Acta. **48**, 1965, p. 1362.
84. *Grob, K.* J. Gas Chromatog. **3**, 1965, p. 52.
85. *Groten, B.* Anal. Chem. **36**, 1964, p. 1206.
86. *Grubner, O., Rälck, M., Zikanova, A.* Collection. Czechoslov. Chem. Commun. **31**, 1966, p. 852.
87. *Grubner, O., Rálek, M., Kucera, E.* Collection. Czechoslov. Chem. Commun. **31**, 1966, p. 2629.
88. *Gubbins, K. E., Karden, S. N., Walker, R. D.* J. Gas Chromatog. **3**, 1965, p. 98.
89. *Gubbins, K. E., Karden, S. N. Walker, R. D.* J. Gas Chromatog. **3**, 1965, p. 330.
90. *Gudzinowicz, B. J.* The Practice of Gas Chromatography, New York, Londra, ed. L. S. Ettre și A. Zlatkis, Interscience Publ., 1967, p. 239.
91. *Guillemin, C. L.* J. Gas Chromatog. **4**, 1966, p. 104.
92. *Guiochon, G.* Anal. Chem. **36**, 1964, p. 661, a) **38**, 1966, p. 1021.
93. *Hainova, O., Bacek, P., Novác, J., Janák, J.* J. Gas Chromatog. **5**, 1967, p. 401.
94. *Haken, J. K.* J. Gas Chromatog. **4**, 1966, p. 85.
95. *Haken, J. K.* J. Gas. Chromatog. **4**, 1966, p. 295.

Scanned with OKEN Scanner

203. *Piringer, O., Tătaru, E.* Gas-Chromatographie 1965, Berlin, ed. H. G. Struppe, Akad. Verlag, 1966, p. 329.
204. *Piringer, O., Tătaru, E.* Rev. Chim. **15**, 1964, p. 754.
205. *Piringer, O., Tătaru, E. J.* Gas Chromatog. **2**, 1964, p. 323.
206. *Piringer, O., Tătaru, E.* rezultlate nepublicate.
207. *Piringer, O., Tătaru, E., Pascalau, M.* J. Gas Chromatog. **2**, 1964, p. 104.
208. *Pop, A., Barbul, M., Beschea, C.* Rev. Chim. **13**, 1962, p. 362.
209. *Popescu, R., Blidisel, I., Papa, E.* Rev. Chim. **18**, 1967, p. 746.
210. *Popovici, P.* Rev. Chim. **14**, 1963, p. 414.
211. *Préan, G., Guiochon, G.* J. Gas Chromatog. **4**, 1966, p. 343.
212. *Prescott, B. O., Wise, H. L.* J. Gas Chromatog. **4**, 1966, p. 80.
213. *Purcell, J. E., Ettre, L. S.* J. Gas Chromatog. **3**, 1965, p. 69.
214. *Purnell, J. H.* Gas Chromatography. New York-Londra, Willey & Sons, 1962.
215. *Purnell, J. H.* Gas Chromatography 1966. Londra, ed. A. B. Littlewood, Inst. of Petroleum, 1967, p. 3.
216. *Purnell, J. H.* J. Chem. Soc. **1960**, p. 1268.
217. *Putnam, R. C., Pu H.* J. Gas Chromatog. **3**, 1965, p. 289.
218. *Reiner, E.* J. Gas Chromatog. **5**, 1967, p. 65.
219. *Reymond, D., Mueggler-Chavan, F., Viani, R., Vuataz, L., Egli, R. H.*, J. Gas Chromatog. **4**, 1966, p. 28.
220. *Reynolds, W. O.* Gas Chromatographyc Retention Data, Preston Techn. Abstracts Co., Evanston, 111, 1966.
221. *Roberts, D. R.* J. Gas Chromatog. **6**, 1968, p. 126.
222. *Rohrschneider, L.* Z. analyt. Chem. **211**, 1965, p. 18.
223. *Ross, W. D., Sievers, R. E.* Gas Chromatography 1966. Londra, ed. A. B. Littlewood, Inst. of Petroleum, 1967, p. 272.
224. *Rotzsche, H.* Handbuch der Gas-Chromatographie. Leipzig, ed. E. Leibnitz și H. G. Struppe, Akad. Verlag, 1966, p. 158.
225. *Rowlinson, K. S.* Ber. Bunsenges. physik. Chem. **69**, 1965, p. 783.
226. *Schay, G.* Teoretische Grundlagen der Gas Chromatographie. Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1961.
227. *Schay, G., Szekely, G., Traply, G.* Angew. Chem. **74**, 1962, p. 757.
228. *Schmit, J. A., Wynne, R. B. J.* Gas Chromatog. **4**, 1966, p. 325.
229. *Scott, C. G.* Gas Chromatography, 1962. Londra, ed. M. van Swaay, Butterworths, 1962, p. 36.
230. *Scott, R. P. W.* Gas Chromatography 1966. Londra, ed. A. B. Littlewood Inst. of Petroleum, 1967, p. 407.
231. *Scott, R. P. W.* Vapour Phase Chromatography. Londra, ed. D. H. Desty, Butterworths, 1957, p. 131.
232. *Scott, R. P. W., Hazeldean, G. S. F.* Gas-Chromatography 1960. Londra, ed. R. P. W. Scott, Butterworths, 1960, p. 144.
233. *Sievers, R. E., Connolly, J. W., Ross, W. D.* J. Gas Chromatog. **5**, 1967, p. 241.
234. *Simon, W., Giacobbo, H.* Chem. Ing. Techn. **37**, 1965, p. 709.
235. *Simon, W., Kriemler, P., Voellmin, J. A., Steiner, H.* J. Gas Chromatog. **5**, 1967, p. 53.

Scanned with OKEN Scanner

236. *Simonaitis, R. A., Guvernator, G. C.* J. Gas Chromatog **5**, 1967, p. 49.
237. *Smolkova, E., Grubner, O., Feltl, L.* Gas Chromatographie 1965. Berlin, ed. H. G. Struppe, Akad. Verlag., 1966, p. 509.
238. *Smuts, T. W., Pretorius, V.* Gas Chromatography 1966. Londra, ed. A. B. Littlewood, Inst. of Petroleum, 1967, p. 75.
239. *Sparanga, M., Mason, W. B., Keutmann, E. H.* Anal. Chem. **34**, 1962, p. 1159.
240. *Spedding, F. H., Voigt, A. F., Gladrow, E. M., Sleight, N. R.* J. Am. Chem. Soc. **69**, 1947, p. 2777.
241. *Stahl, E.* Pharmazie **11**, 1956, p. 633.
242. *Ştefănescu, A., Stănescu, L.* Rev. Chim. **17**, 1966, p. 307.
243. *Struppe, H. G.* Gas Chromatography 1958, Berlin, ed. H. P. Angelé, Akad. Verlag, 1959, p. 28.
244. *Szépe, S.* J. Gas Chromatog. **5**, 1967, p. 180.
245. *Tătaru, E., Piringer, O.* Rev. Chim. **16**, 1965, p. 290.
246. *Tenney, H. M., Harris, R. J.* Anal. Chem. **29**, 1957, p. 317.
247. *Teraniski, R., Flath, R.A., Mon, T. R.* J. Gas Chromatog. **4**, 1966, p. 77.
248. *Thompson, C. J., Coleman, H. J., Hopkins, R. L., Rall, H. T.* J. Gas Chromatog. **5**, 1967, p. 1.
249. *Tompkins, E. R., Khym, J. X., Cohn, W. E.* J. Am. Chem. Soc. **69**, 1947, p. 2769.
250. *Trestianu, S., Săndulescu, G.* Rev. Chim. **17**, 1966, p. 307.
251. *Turkel'Taub, N. M.* et al. J. Fiz. Him. **27**, 1953, p. 1827.
252. *Ţvet, M.* Ber. deutsch. bot. Ges. **24**, 1906, p. 313, 384.
253. *Veening, H., Bachman, W. E., Wilkinson, D. M.* J. Gas Chromatog. **5**, 1967, p. 248.
254. *Verzele, M.* J. Gas Chromatog. **4**, 1966, p. 180.
255. *Verzele, M., Van Cauwenberghe, K., Bouche, J.* J. Gas Chromatog. **5**, 1967, p. 114.
256. *Waksmundzki, A., Suprynovicz, Z., Miedziak, I.* J. Gas Chromatog. **5**, 1967, p. 546.
257. *Walsh, J. T., Rosie, D. M.* J. Gas Chromatog. **5**, 1967, p. 232.
258. *Wehrli, A., Kováts, E.* Helv. Chim. Acta. **42**, 1959, p. 2709.
259. *Weidenbach, G. Fürst, H.* Chem. Tech. **15**, 1963, p. 589.
260. *Widmer, H.* J. Gas Chromatog. **5**, 1967, p. 506.
261. *Williams, F. W.* J. Gas Chromatog. **6**, 1968, p. 280.
262. *Wiliams, H. P., Winefordner, J. D.* J. Gas Chromatog. **4**, 1966, p. 271.
263. *Windsor, M. L., Young, C. L.* J. Chromatog. **27**, 1967, p. 355.
264. *Zado, F. M., Juvet, R. S.* Gas Chromatography 1966. Londra, ed. A. B. Littlewood, Inst. of Petroleum, 1967, p. 283.
265. *Zhukhovitstskü, A. A.* et al Doklady Akad. Nauk. SSSR. **88**, 1953, p. 859.
266. *Zielinski, W. L., Fishbein, L., Martin, L.* J. Gas Chromatog. **5**, 1967, p. 552.
267. *Zlatkis, A., Fenimore, D. C.* J. Gas Chromatog. **3**, 1965, p. 75.
268. *Zlatkis, A., Kaufman, H. R.* J. Gas Chromatog. **4**, 1966, p. 240.

Scanned with OKEN Scanner

Anexe

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

Anexa I

PRINCIPALELE SURSE DE DOCUMENTARE

I. CĂRȚI CU CARACTER GENERAL

A. Cărți cu orientare teoretică

1. *Purnell, H.* Gas Chromatography, New York-Londra, John Willey & Sons, 1962.

Cartea tratează în special aspectele termodinamice ale cromatografiei în fază gazoasă.

2. *Schay, G.* Theoretische Grundlagen der Gas Chromatographie. Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1961.

Cartea tratează în special teoria cromatografiei frontale.

3. *Giddings, J. C.* Dynamics of Chromatography, Part. I. New York, Marcel Dekker, 1965.

Cartea se ocupă în special cu dinamica cromatografiei.

B. Cărți cu orientare practică

1. *Dal Nogare, S., Juvet, R. S.* Gas Liquid Chromatography, New York-Londra, Interscience Publishers, 1962.

2. *Littlewood, A. B.* Gas Chromatography, New York-Londra, Acad. Press. Inc., 1962.

3. *Juhoviţki, A. A., Turkeltaub, N. M.* Gazovaia hromatografia. Moscova, Gostoptehizdat, 1962.

4. *Bayer, E.* Gas Chromatographie, Berlin, Springer Verlag, Göttingen, 1962.

5. *Kaiser, R.* Chromatographie in der Gas Phase. Vol. 1 : Gas Chromatographie, 1960, vol. 2 : Kapillar Chromatographie, 1961, (ed. II, 1966), vol. 3 : Tabellen, 1962, vol. 4 : Quantitative Auswertung, 1965 — apărute în editura Bibliographisches Institut Manheim ; volumele 1, 2 și 3 au apărut și în l. engleză, în editura Butterworths Scient. Publ., Londra, 1962.

6. *Singliar, M.* Practica cromatografiei de gaze (trad. din l. slovacă), Bucureşti, Editura tehnică, 1963.

7. *Sakodinski, K. J., Wolkow, S. A.* Gazovaia hromatografia. Vol. 2 şi 3. Moscova, 1965.

8. *Trachant, J.* (editor). Manuel Practique de Cromatographie en Phase Gaseuse, Paris, Masson et Cie., 1964.

9. *Leibnitz, E., Struppe, F. G.* (editori). Handbuch der Gas-Chromatographie, Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, Geest & Portig, 1966.

Cartea cuprinde un vast material util pentru practica cromatografiei în fază gazoasă.

10. *Ettre, L. S., Zlatkis, A.* (editori). The Practice of Gas Chromatography, New York, Interscience Publishers, 1967.

Cartea prelucrează în special literatura de specialitate apărută după 1962.

C. Cărţi de valoare istorică

1. *Esayan, M., Esayan, L.* Cromatografia gazelor, Bucureşti, Editura tehnică, 1957.

2. *Keulemans, A. J. M.* Gas Chromatography. New York, Reinhold Publ., 1957.

3. *Phillips, C.* Gas Chromatography. Londra, Butterworths, 1956.

Aceste cărţi constituie primele tratări unitare ale întregului domeniu al cromatografiei în fază gazoasă.

II. CĂRŢI CU CARACTER SPECIAL

1. *Harris, W. E., Habgood, H. W.* Programmed Temperature Gas Chromatography, Londra, John Willey & Sons, 1966.

2. *Moshies, R. W., Sieves, R. E.* Gas Chromatography of Metal Chelates. New York, Pergamon Press Inc., 1965.

3. *Jeffery, P. G., Kipping, P. J.* Gas Analysis by Gas Chromatography. New York, Pergamon Press Inc., 1964.

4. *Ettre, L. S.* Open Tubular Columns in Gas Chromatography. New York, Plenum Press Inc., 1965.

5. *Wotiz, H. H., Clark, S. J.* Gas Chromatography in the Analysis of Steroids, New York, Plenum Press Inc., 1964.

6. *Bereţkin, V. G.* Analiticeskie reakţii v gazovoi hromatografii. Moscova, Izdatelstvo Nauka, 1966.

7. *Giddings, J. C., Keller, R. A.* (editori) Advances in Chromatography. New York, Marcel Dekker Inc., vol. 1 : 1965, vol. 2 : 1966, vol. 3 : 1966, vol. 4 : 1967 — *volumele cuprind culegeri de articole din diferite domenii ale cromatografiei.*

Scanned with OKEN Scanner

8. *Purnell, J. H.* (editor), Progress in Gas Chromatography. În : Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation Series, (vol. 6), New York, Interscience Publishers, 1968.

III. ARTICOLE DE SINTEZĂ

1. *Dal Nogare, S., Juvet, R. S.* Anal. Chem. **36**, nr. 5, 1964, p. 37 R.
Cuprinde o privire de ansamblu asupra lucrărilor de cromatografie gazoasă apărute în 1962—1963.

2. *Dal Nogare, S., Juvet, R. S.* Anal. Chem., **38**, nr. 5, 1966, p. 61 R.
Cuprinde o privire de ansamblu asupra lucrărilor de cromatografie în fază gazoasă apărute în 1964—1965.

3. *Juvet, R. S., Dal Nogare, S.* Anal. Chem. **40**, nr. 5, 1968, p. 33 R.
Cuprinde o privire de ansamblu asupra lucrărilor de cromatografie în fază gazoasă apărute în 1966—1967.

IV. SIMPOZIOANE

Lucrările simpozioanelor organizate sub auspiciile diferitelor societăți de chimie :

A. Simpozioane organizate de Gaz Chromatography. Discussion Group of the Institute of Petroleum

1. Londra, mai 1956 — Desty, D. H. (editor), Vapour Phase Chromatography, Londra, Butterworths, New York, Academic Press, 1957.
2. Amsterdam, mai 1958 — Desty, D. H. (editor), Gas Chromatography, 1958, Londra, Butterworths, New York, Academic Press, 1958.
3. Edinburg, iunie 1960 — Scott, R. P. W. (editor), Gas Cromatography 1960, Washington, Butterworths, 1960.
4. Hamburg, iunie 1962 — van Swaay, M. (editor), Gas Chromatography 1962, Washington, Butterworths, 1962.
5. Brighton, septembrie 1964 — Goldup, A. (editor), Gas Chromatography 1964, Londra, Institute of Petroleum, 1964.
6. Roma, septembrie 1966 — Littewood, A. S. (editor), Gas Chromatography 1966, Londra, Institute of Petroleum, 1967.
7. Copenhaga, iunie 1968 —

B. Simpozioane organizate de Instrument Society of America, Michigan

1. August 1957 — Coates, V. J., Noebels, H. J., Fagerson, I. S. (editori), Gas Chromatography, New York, Academic Press, 1958.
2. Iunie 1959 — Noebels, H. J., Wall, R. F., Brenner, N. (editori), Gas Chromatography, New York, Academic Press, 1961.

Scanned with OKEN Scanner

3. Iunie 1961 — Brenner, N., Callen, J. E., Weiss, M. D. (editori), Gas Chromatography, New York, Academic Press, 1962.

4. Iunie 1963 — Fowler, L. (editor), Gas Chromatography, New York, Academic Press, 1963.

C. **Simpozioane organizate la Houston, Texas, S.U.A.**

1. Ianuarie 1963 — lucrările publicate în Anal. Chem. **35**, 426—545, (1963).

2. Martie 1964 — lucrările publicate în Anal. Chem. 36, 1410—1565, (1964).

3. Octombrie 1965 — Zlatkis, A., Ettre, L. (editori), Advances in Gas Chromatography, 1965, Preston Technical Abstracts, Co., Evanston, Ill, 1966.

4. anul 1967 — Zlatkis, A. (editor), Advances in Gas Chromatography, 1967, Preston Technical Abstracts Co., Evanston, Ill, 1968.

D. **Simpozioane organizate de Comisia College Gas Chromatography Institute, Buffalo, N. Y., S.U.A.**

1. Aprilie 1961 — Szymanski, H. A. (editor), Progress in Industrial Gas Chromatography, New York, Plenum Press, 1961.

2. Aprilie 1962 — Szymanski, H. A. (editor), Lectures on Gas Chromatography, New York, Plenum Press, 1963.

3. Anul 1963 — Szymanski, H. A. (editor), Biomedical Applications of Gas Chromatography, New York, Plenum Press, 1964.

4. Anul 1964 — Mattick, L. R., Szymanski, H. A. (editori), Lectures in Gas Chromatography, Agricultural and Biological Applications. New York, Plenum Press, 1965.

E. **Simpozioane organizate în U.R.S.S.**

1. Juhoviţki, A. A. Gazovaia hromatografia. Moscova, Izdatelstvo Akademii Nauk S.S.S.R., 1960.

2. Juhoviţki, A. A. ş.a. Gazovaia hromatografia. Moscova, Izdatelstvo Akademii Nauk S.S.S.R., 1964.

F. **Simpozioane organizate de Academia de Ştiinţe, Berlin, R.D.G.**

1. Leipzig, octombrie 1958 — Angelé, H. P. (editor), Gas Cromatographie, 1958, Berlin, Akademie Verlag, 1959.

2. Böhlen, octombrie 1959 — Kaiser, R. E., Struppe, H. G. (editori), Gas Chromatographie 1959, Berlin, Akademie Verlag, 1959.

3. Schkopau, mai 1961 — Angelé, H. P., Struppe, H. G. (editori), Gas Chromatographie 1961, Berlin, Akademie Verlag, 1961.

4. Leuna, mai 1963 — Angelé, H. P., Struppe, H. G. (editori), Gas Chromatographie 1963, Berlin, Akademie Verlag, 1963.

Scanned with OKEN Scanner

5. Berlin, mai 1965 — Struppe, H. G. (editor), Gas Chromatographie 1965, Berlin, Akademie Verlag, 1965.

6. Berlin, mai 1968 — Struppe, H. G. (editor), Gas Chromatographie 1968, Berlin, Akademie Verlag, 1968.

V. COLECȚII DE REZUMATE

1. Knapman, C. E. H. (editor) : Gas Chromatography Abstracts — 1958
Gas Chromatography Abstracts — 1959
Gas Chromatography Abstracts — 1960
Gas Chromatography Abstracts — 1961
Gas Chromatography Abstracts — 1962
Gas Chromatography Abstracts — 1963
Gas Chromatography Abstracts — 1964
Gas Chromatography Abstracts — 1965
Gas Chromatography Abstracts — 1966

Volumele din anii 1958—1962 au apărut în editura Butterworths Scient. Publ., Londra, iar volumele din anii 1963—1966 au apărut în editura American Elsevier Publ. Co., New York. Pentru anii 1958—1963 a apărut un index cumulativ : Butlin, A. G., D'Oyly-Watkins, C., Knapman, C. E. H. Gas Chromatography Abstracts, Cumulative Indexes, 1958—1963, American Elsevier Publ. Co. Inc., New York.

2. Preston Technical Abstracts Company, 909 Pitner Avenus, Evanston, Illinois, S.U.A. furnizează publicații periodice care cuprinde rezumate privind lucrările de cromatografie în fază gazoasă din peste 400 reviste, comunicatele simpozioanelor, cărți, teze de doctorat (indică titlul, autorul și adresa autorului) :

— Gas Chromatography Literature. Abstracts and Index (publicație lunară din ianuarie 1968),

— Gas Chromatography Abstracting Service (fișe perforate, distribuite săptămînal începînd din 1958).

3. În afară de colecțiile speciale de rezumate destinate cromatografiei în fază gazoasă, se pot consulta Chemical Abstracts, Chemisches Zentralblatt, Referativnîi Jurnal și rezumatele din Z. für analytische Chemie și Analytical Abstracts.

VI. COLECȚII DE BIBLIOGRAFII

1. *Preston, S. T., Hyder, G. A.* Comprehensive Bibliography and Index to the Literature on Gas Chromatography, Preston Technical Abstracts Company, Evanston, I11., 1965 — *cartea cuprinde* **5737** *titluri de lucrări apărute în perioada* **1952—1963.**

Titlurile lucrărilor apărute în anii următori, însoțite de un amănunțit index de materie, sînt cuprinse în numerele din decembrie ale revistei Journal of Gas Chromatography, după cum urmează :

— *Preston, S. T., Hyder, G., Gill, M.* J. Gas Chromatog. **1**, nr. 12, 1963 — pentru anul 1963.

— *Gill, M., Preston, S. T.* J. Gas Chromatog. **2**, nr. 12, 1964 — pentru anul 1964.

— *Preston, S. T., Gill, M.* J. Gas Chromatog. **3**, nr. 12, 1965 — pentru anul 1965.

— *Preston, S. T., Gill, M.* J. Gas Chromatog. **4**, nr. 12, 1966 — pentru anul 1966.

2. *Signeur, A. V.* Guide to Gas Chromatography Literature. New York, Plenum Press, 1964.

Cartea cuprinde **7577** *titluri și un amănunțit index de materie și de autori.*

3. Bibliografie pentru cromatografia cu programare de temperatură :

— *Harris, W. E., Habgood, H. W.* J. Gas Chromatog. **4**, nr. 44, 1966 — pentru anii 1952—1961.

— *Harris, W. E., Habgood, H. W.* J. Gas Chromatog. 4, nr. 168, 1966 — pentru anii 1962—1963.

— *Harris, W. E., Habgood, H. W.* J. Gas Chromatog. **4**, nr. 217, 1966 — pentru anul 1964.

4. Bigliografie pentru cromatografia cu piroliză :

— *McKinney, R. W.* J. Gas Chromatog. **4**, nr. 12, 1966 — pentru anii 1960—1963.

5. O informare rapidă asupra titlurilor de lucrări de cromatografie în fază gazoasă se obține din revista bilunară „Chemical Titles" și din publicația săptămînală „Current Contents".

VII. REVISTE DE SPECIALITATE

Ca principale surse de documentare asupra literaturii originale de specialitate se indică revistele :

1. Journal of Gas Chromatography, editată de Preston Technical Abstracts Co., Evanston, Ill., S.U.A.
2. Journal of Cromatography, editată de Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Olanda.
3. Chromatographia, editată de Friederich Vieweg & Sohn GmbH, D-33 Braunschweig, R.F.G. : Pergamon Press, Oxford, New York.
4. Analytical Chemistry, editată de American Chemical Society.

VIII. BULETINE DE INFORMARE

Principalele firme producătoare de aparatură gaz-cromatografică publică buletine periodice care conțin informații despre cele mai noi tehnici și aparaturi în cromatografia în fază gazoasă :

Scanned with OKEN Scanner

1. The Analyser, Beckman Scientific and Process Instrument Division, Fullerton, Calif. S.U.A.
2. Facts and Methods for Scientific Research, Hewlett-Packard, Avondale, Pa. S.U.A.
3. GC Newsletter and Instrument News, The Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, Conn. S.U.A.
4. The Laboratory, Fisher Scientific Company, Pittsburg, Pa. S.U.A.
5. The Column, W. G. Pye & Co., Londra.
6. Aerograph Research Notes, Varian Aerograph, Walnut Creek, Calif., S.U.A.
7. Petroleum Peaks, Varian Aerograph, Walnut Creek, Calif., S.U.A.

IX. COLECȚII DE DATE PENTRU UZ PRACTIC

1. *Lewis, J. S.* Compilation of Gas Chromatographic Data, Amer. Soc. for Testing and Materials, Philadelphia, Pa. S.U.A., 1963 — conține tabele pentru parametrii de reținere.

2. *McReynolds, W. O.* Gas Chromatography Retention Data, Preston Technical Abstracts Co., Evanston, Ill., 1966. — conține parametrii de reținere pentru 700 compuși pe 77 faze staționare.

3. *Lynn, T. R.* Guide to Stationary Phases for Gas Chromatography ed. IV., Analabs Inc. Hamden, Conn., S.U.A., 1967 — conține date practice (faza staționară, temperatura) pentru separarea diverselor clase de substanțe, cu referințe bibliografice.

Scanned with OKEN Scanner

Anexa II

VALORILE FACTORULUI DE CORECȚIE j PENTRU CĂDEREA DE PRESIUNE ÎN COLOANE CROMATOGRAFICE

Pentru $p_i/p_0 = 1 \ldots 2{,}5$ valorile factorului j, calculate cu formula:

$$j = \frac{3}{2} \frac{(p_i/p_0)^2 - 1}{(p_i/p_0)^3 - 1}$$

sînt date în tabelul următor. În domeniul $p_i/p_0 = 1{,}6 \ldots 6{,}5$ se poate utiliza formula aproximativă [96]:

$$j = \frac{3{,}2}{2p_i/p_0 + 1}$$

iar pentru $p_i/p_0 > 10$. relația [214]:

$$j = \frac{3}{2} \frac{p_0}{p_i}$$

p_i/p_0	0,0000	0,0100	0,0200	0,0300	0,0400	0,0500	0,0600	0,0700	0,0800	0,0900
1,00	1,0000	0,9950	0,9900	0,9851	0,9803	0,9754	0,9706	0,9658	0,9611	0,9563
1,10	0,9517	0,9470	0,9424	0,9378	0,9333	0,9287	0,9242	0,9198	0,9154	0,9110
1,20	0,9066	0,9023	0,8980	0,8937	0,8895	0,8853	0,8811	0,8769	0,8728	0,8687
1,30	0,8646	0,8606	0,8566	0,8527	0,8487	0,8447	0,8408	0,8371	0,8333	0,8295
1,40	0,8257	0,8219	0,8182	0,8145	0,8109	0,8073	0,8037	0,8001	0,7965	0,7930
1,50	0,7895	0,7860	0,7825	0,7791	0,7757	0,7723	0,7690	0,7657	0,7624	0,7591
1,60	0,7558	0,7526	0,7494	0,7462	0,7430	0,7399	0,7368	0,7367	0,7306	0,7275
1,70	0,7245	0,7215	6,7185	0,7155	0,7126	0,7097	0,7068	0,7039	0,7010	0,6982
1,80	0,6954	0,6926	0,6898	0,6870	0,6843	0,6815	0,6788	0,6762	0,6735	0,6708
1,90	0,6682	0,6656	0,6630	0,6604	0,6579	0,6553	0,6528	0,6503	0,6478	0,6453
2,00	0,6429	0,6404	0,6380	0,6356	0,6332	0,6308	0,6285	0,6261	0,6238	0,6215
2,10	0,6192	0,6168	0,6146	0,6124	0,6101	0,6079	0,6057	0,6035	0,6013	0,5992
2,20	0,5970	0,5949	0,5928	0,5906	0,5885	0,5865	0,5844	0,5823	0,5803	0,5783
2,30	0,5763	0,5742	0,5723	0,5703	0,5683	0,5664	0,5644	0,5625	0,5606	0,5587
2,40	0,5568	0,5549	0,5530	0,5512	0,5493	0,5475	0,5456	0,5438	0,5420	0,5402
2,50	0,5385	0,5367	0,5349	0,5332	0,5314	0,5297	0,5280	0,5263	0,5246	0,5229

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

Anexa III

NOMOGRAMA PENTRU CALCULUL INDICELUI DE REȚINERE [123]

Timpul de reținere ajustat, t'_{Ri}, al componentului necunoscut este, de obicei, cuprins între timpii de reținere t'_{Rz} și $t'_{R\,(z+n)}$ ai celor două parafine normale z și $z+n$. Uneori, însă, este în afara acestui interval. Se disting, prin urmare, următoarele trei cazuri :

1. $t'_{Rz} < t'_{Ri} < t'_{R\,(z+n)}$.

Pe ordonata din stînga, respectiv din dreapta a nomogramei (fig. 1) se fixează timpii de reținere ajustați t'_{Rz} respectiv $t'_{R\,(z+n)}$. Se unesc cele două puncte printr-o dreaptă. Se fixează pe această dreaptă punctul a cărui ordonată este t'_{Ri} Abscisa lui se notează cu I'. Indicele de reținere I va fi dat de relația :

$$I = nI' + 100\,z.$$

De exemplu : substanțele de referință sînt hexanul și octanul ($z=6$, $n=2$) ; din nomogramă și fig. 2 rezultă :

$$t'_{Rz} = 210 \text{ s}$$
$$t'_{Ri} = 470 \text{ s}$$
$$t'_{R\,(z+n)} = 795 \text{ s}$$
$$I' = 60{,}5$$
$$I = 721$$

2. $t'_{Ri} < t'_{Rz}$.

Se fixează pe ordonata din stînga punctul t'_{Ri}. Se trasează un cerc cu raza $t'_{Rz} - t'_{Ri}$, cu centrul în punctul t'_{Ri}. Se duce o dreaptă paralelă cu abscisa, prin punctul superior de intersecție a cercului cu ordonata. Abscisa punctului de intersecție cu dreapta care unește t'_{Rz} cu $t'_{R\,(z+n)}$ se notează cu $(-I')$. Exemplu : din nomogramă și fig. 3 rezultă :

$$t'_{Ri} = 178 \text{ s}$$
$$I' = 12{,}25$$
$$I = 575{,}5$$

3. $t'_{R\,(z+n)} < t'_{Ri}$

Se fixează pe ordonata din dreapta punctul t'_{RI}. Se duce o paralelă la dreapta care unește punctele t'_{Rz} și $t'_{R\,(z+n)}$. Prin intersecția ei cu ordonata din stînga se duce o paralelă la abscisă. Se obține astfel valoarea (I'—100).

Exemplu : din nomogramă și fig. 4 se obține :

t'_{RI}=970 s

I'—100=14,5

I'=114,5

I=829

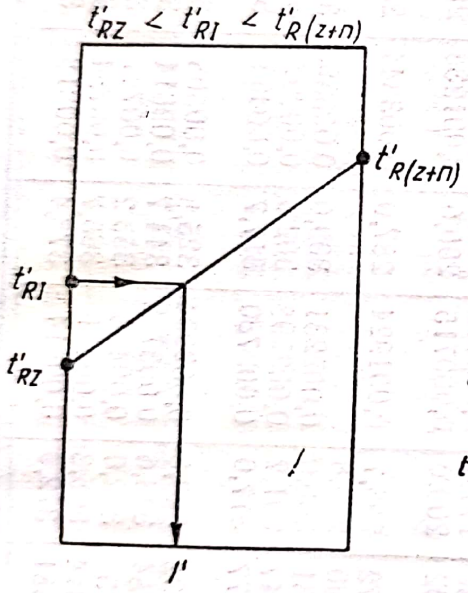


Fig. 2

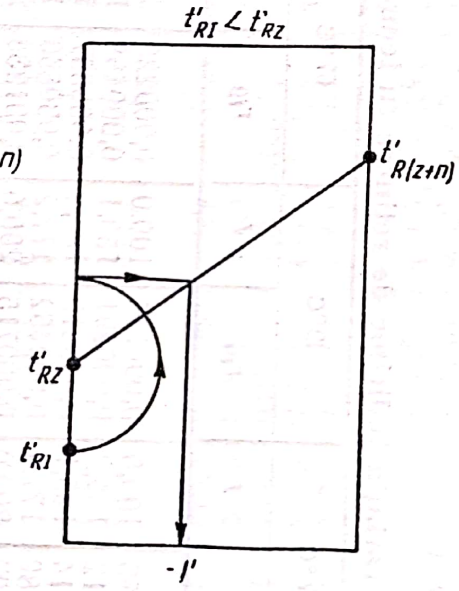


Fig. 3.

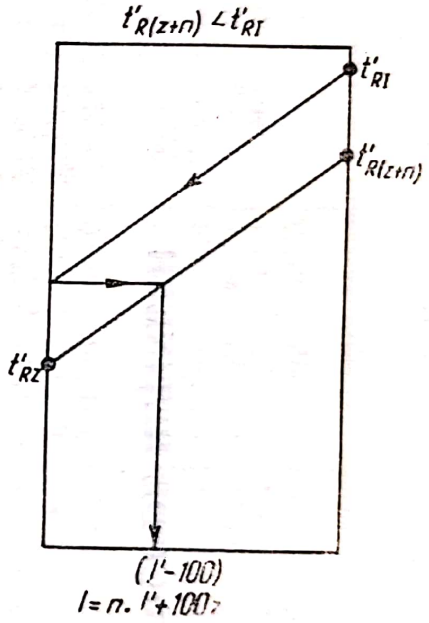


Fig. 4.

Ordonata nomogramei reprezintă intervalul de timpi de reținere între 10 și 3 600 s. Valorile respective pot fi, la nevoie, înmulțite cu factorul 0,1, reprezentînd atunci întervalul între 1 și 360 s (în cazul utilizării coloanelor capilare). Se pot utiliza, de asemenea, unități de lungime în loc de unități de timp, așa cum rezultă ele direct de pe cromatogramă. Ordonata cuprinde în acest caz intervalul 10—3 600 mm.

INDICI DE REȚINERE

Anexa IV

I. Indicii de nonan, indicii de reținere și variația indicilor de reținere cu temperatura, pe scalan [111]

Compusul	27 °C		49 °C		67 °C		86 °C		$I/°C$
	r_{i9}	I	r_{i9}	I	r_{i9}	I	r_{i9}	I	
Metan	0,000036	100,0	0,000105	100,0	0,000223	100,0	0,000473	100,0	0,000
Bioxid de carbon	0,000112	154,2	0,000291	153,1	0,000568	152,3	0,001121	151,9	−0,032
Acetilenă	0,000114	155,1	0,000312	156,8	0,000607	156,0	0,001201	156,0	0,000
Etenă	0,000182	177,4	0,000462	177,2	0,000896	177,8	0,001733	178,1	0,017
Etan	0,000292	200,0	0,000715	200,0	0,001333	200,0	0,002494	200,0	0,000
Propenă	0,000872	286,7	0,001924	287,0	0,003344	287,7	0,00582	288,0	0,015
Propină	0,000990	296,8					0,00645	298,7	0,032
Propan	0,001031	300,0	0,002231	300,0	0,003803	300,0	0,00653	300,0	0,000
Sulfură de carbonil	0,001047	301,2	0,002298	302,6	0,003972	304,2	0,00687	305,4	0,071
Alenă	0,001277	317,0	0,002730	317,7	0,00463	318,9	0,00788	319,8	0,047
Clormetan	0,001392	323,8	0,002994	325,8	0,00505	327,3	0,00864	329,4	0,097
Ciclopropan	0,001784	343,6	0,003712	344,7	0,00614	346,0	0,01023	347,2	0,064
Clorură de vinil	0,002250	362,0	0,00458	363,2	0,00741	364,1	0,01221	365,8	0,071
Metilpropan	0,002344	365,3	0,00471	365,7	0,00754	365,8	0,01224	366,1	0,012
1-Buten-3-ină	0,002581	372,9	0,00514	373,4	0,00818	373,6	0,01319	373,9	0,019

Scanned with OKEN Scanner

Anexa IV (continuare)

Compusul	27 °C		49 °C		67 °C		86 °C		I/°C
	r_{i9}	I	r_{i9}	I	r_{i9}	I	r_{i9}	I	
Metilpropenă	0,002937	383,2					0,01445	383,5	0,005
1-Butenă	0,002999	384,8	0,00586	384,9	0,00922	385,1	0,01467	385,1	0,007
1-Butină	0,003022	385,4	0,00589	385,3	0,00924	385,3	0,01469	385,3	0,000
1,3-Butadienă	0,003037	385,8	0,00597	386,5	0,00942	387,1	0,01506	387,9	0,037
Metantiol	0,003343	393,4	0,00668	396,4	0,01060	398,5	0,01710	401,4	0,136
Butan	0,003630	400,0	0,00696	400,0	0,01077	400,0	0,01690	400,0	0,000
trans-2-Butenă	0,003930	406,7	0,00741	405,9	0,01151	407,0	0,0179	406,5	−0,003
2,2-Dimetilpropan	0,00413	411,1	0,00795	412,6	0,01222	413,3	0,0190	413,4	0,056
Cloretan	0,00429	414,4	0,00819	415,4	0,01248	415,5	0,0195	416,7	0,036
cis-2-Butenă	0,00440	416,5	0,00829	416,7	0,01272	417,4	0,0196	417,6	0,019
1,2-Butadienă	0,00511	429,4	0,00958	430,4	0,01436	430,3	0,0219	430,4	0,005
Ciclobutenă	0,00525	431,7	0,00986	433,3	0,01469	432,7	0,0226	434,1	0,041
3-Metil-1-butenă	0,00643	449,2	0,01176	450,0	0,01759	451,6	0,0264	452,0	0,047
2-Metil-1-buten-3-ină	0,00700	456,5	0,01263	456,8	0,01849	456,9	0,0274	456,5	0,010
Ciclobutan	0,00747	462,1	0,01362	464,1	0,01991	464,6	0,0299	466,7	0,078
1,4-Pentadienă	0,00757	463,3	0,01366	464,3	0,01996	464,9	0,0294	464,8	0,041
2-Butină	0,00757	463,3	0,01348	463,2	0,01961	463,0	0,0288	462,2	−0,007
2-Metilbutan	0,00857	474,0	0,01524	474,9	0,02214	475,8	0,0323	475,8	0,041
2-Clorpropan	0,00863	474,6	0,01552	476,7	0,02262	478,0	0,0335	480,0	0,092
1-*trans*-2-Dimetilciclopropan	0,00913	479,4	0,01606	480,0	0,02311	480,4	0,0335	480,1	0,027
1-Pentenă	0,00930	481,0	0,01630	481,3	0,02372	483,1	0,0344	483,1	0,036
1-Pentină	0,00964	484,1	0,01681	484,4	0,02401	484,3	0,0347	484,3	0,005
2-Metil-1-butenă	0,01008	488,1	0,01750	488,1	0,02503	488,6	0,0360	488,6	0,008
Izopren [1])	0,01112	496,4	0,01929	497,4	0,02805	500,8	0,0401	501,1	0,080
Pentan	0,01159	500,0	0,01982	500,0	0,02787	500,0	0,0397	500,0	0,000

Scanned with OKEN Scanner

Anexa IV (continuare)

Compusul	27 °C		49 °C		67 °C		86 °C		I/°C
	r_{i9}	I	r_{i9}	I	r_{i9}	I	r_{i9}	I	
trans-2-Pentenă [1]	0,01174	501,2	0,01984	500,2	0,02824	501,5	0,0396	499,7	−0,025
Iodometan	0,01181	501,6	0,02152	508,3	0,03135	512,8	0,0461	518,0	0,278
cis-2-Pentenă	0,01227	505,1	0,02080	504,8	0,02951	506,3	0,0420	506,8	0,029
3,3-Dimetil-1-butenă	0,01233	505,5	0,02121	506,9	0,03018	508,8	0,0431	509,9	0,075
Etilciclopropan [2]	0,01275	508,6	0,02183	509,7	0,03117	512,3	0,0450	515,1	0,149
3-Metil-1,2-butadienă	0,01322	511,6	0,02220	511,3	0,03084	511,1	0,0433	510,4	−0,014
2-Metil-2-butenă	0,01355	513,9	0,02290	514,5	0,03196	515,1	0,0449	514,8	0,027
1-*cis*-2-Dimetilciclopropan	0,01356	513,9	0,02315	515,7	0,03243	516,6	0,0460	517,8	0,068
1-*trans*-3-Pentadienă	0,01374	515,1	0,02317	515,7	0,03292	518,1	0,0464	218,8	0,063
1-Clorpropan	0,01414	517,6	0,02433	520,6	0,03422	522,4	0,0486	524,4	0,107
2-Clor-2-metilpropan [3]	0,01422	518,2	0,02445	521,0	0,03444	523,2	0,0488	524,9	0,125
1,3-Ciclopentadienă [1, 4]	0,01428	518,6	0,02454	521,5	0,03578	527,5	0,0508	529,8	0,190
1-*cis*-3-Pentadienă	0,01518	523,9	0,02536	524,7	0,03601	528,0	0,0503	528,6	0,080
1,2-Pentadienă	0,01552	525,9	0,02583	526,6	0,03571	527,2	0,0498	527,4	0,034
3-Metil-1,4-pentadienă	0,01640	530,8	0,02736	532,3	0,03786	533,5	0,0526	534,1	0,068
2,3-Pentadienă	0,01664	532,0	0,02704	531,2	0,03690	530,7	0,0507	529,6	−0,032
Metilenciclobutan	0,01691	533,5	0,02829	535,8	0,03918	537,3	0,0548	539,0	0,088
2,2-Dimetilbutan	0,01721	535,1	0,02867	537,0	0,03970	538,8	0,0553	540,1	0,083
Ciclopentenă	0,01964	546,7	0,03259	549,9	0,0454	553,4	0,0628	555,6	0,151
1,1,2-Trimetilciclopropan	0,02003	548,6	0,03259	549,9	0,0444	550,9	0,0610	552,0	0,058
4-Metil-1-pentenă	0,02006	548,6	0,03255	549,9	0,0446	551,4	0,0609	551,8	0,058
2-Pentină	0,02025	549,4	0,03208	548,3	0,0434	548,4	0,0585	547,0	−0,041
3-Metil-1-pentenă	0,02036	550,0	0,03319	551,7	0,0455	553,7	0,0624	554,8	0,081
4-Metil-1-pentină	0,02074	551,6	0,03329	552,0	0,0452	552,9	0,0615	553,0	0,024
2-Brompropan	0,02142	554,5	0,03536	558,2	0,0489	561,5	0,06777	564,7	0,176

Scanned with OKEN Scanner

Anexa IV (continuare)

Compusul	27 °C		49 °C		67 °C		86 °C		$I/°C$
	r_{i9}	I	r_{i9}	I	r_{i9}	I	r_{i9}	I	
4-Metil-*cis*-2-pentenă	0,02173	555,7	0,03457	555,9	0,0473	557,9	0,0640	557,8	0,036
2,3-Dimetil-1-butenă	0,02219	557,6	0,03547	558,4	0,0486	561,0			0,069
4-Metil-*trans*-2-pentenă	0,02334	562,0	0,03664	561,7	0,0495	563,0			0,012
Ciclopentan	0,02353	562,9	0,03840	566,3	0,0525	569,3	0,0719	572,0	0,154
1,5-Hexadienă	0,02366	563,3	0,03755	564,2	0,0508	565,7	0,0683	565,7	0,041
2,3-Dimetilbutan	0,02429	565,5	0,03884	567,4	0,0526	569,5	0,0712	570,8	0,090
Bromclormetan [2]	0,02524	569,0	0,0417	574,6	0,0570	578,3	0,0780	581,8	0,195
2-Metilpentan	0,02533	569,4	0,03971	569,7	0,0528	570,0			0,015
Izopropilciclopropan	0,02548	569,8	0,0407	572,3	0,0553	575,1	0,0750	577,1	0,124
2-Metil-1-pentenă	0,02851	579,8	0,0442	580,4	0,0589	581,9	0,0780	581,8	0,034
1-Hexenă	0,02920	581,8	0,0453	582,9	0,0600	583,9	0,0795	584,2	0,049
2-Clorbutan	0,02931	582,2	0,0466	585,7	0,0622	587,9	0,0839	590,7	0,144
1-*trans*-4-Hexadienă	0,02954	582,9	0,0454	583,1	0,0596	583,1	0,0789	583,2	0,005
3-Metilpentan	0,02961	583,1	0,0460	584,5	0,0680	585,4	0,0807	586,8	0,058
1-Hexină	0,03044	585,1	0,0466	585,7	0,0616	586,9	0,0812	586,7	0,020
1-*cis*-4-Hexadienă	0,03119	587,8	0,0479	588,5	0,0630	589,2	0,0832	589,7	0,032
1-Clor-2-metilpropan	0,03129	588,0	0,0493	591,5	0,0656	593,7	0,0881	596,6	0,146
Iodetan	0,03236	591,0	0,0529	598,4			0,0973	608,8	0,302
2-Etil-1-butenă	0,03269	591,8	0,0498	592,4	0,0654	593,5	0,0855	593,0	0,029
cis-3-Hexenă	0,03290	592,4	0,0500	592,8	0,0657	594,0	0,0861	593,8	0,024
trans-3-Hexenă	0,03323	593,5	0,0499	592,6	0,0651	592,9	0,0847	591,8	−0,029
2-Brom-2-metilpropan [3]	0,03394	595,3	0,0536	599,8	0,0716	603,3			0,202
1-Brompropan	0,03453	596,7	0,0545	601,4	0,0732	605,9	0,09797	609,6	0,219
trans-2-Hexenă	0,03474	597,3	0,0521	597,0	0,0684	598,2	0,0887	597,4	0,002
2-Metil-2-pentenă	0,03499	598,0	0,0527	598,2	0,0688	599,0	0,0892	598,1	0,010

Scanned with OKEN Scanner

Anexa IV (continuare)

Compusul	27 °C		49 °C		67 °C		86 °C		I/°C
	r_{i9}	I	r_{i9}	I	r_{i9}	I	r_{i9}	I	
2-Etil-1,3-butadienă	0,03525	598,6	0,0533	599,3	0,0699	600,5	0,0910	600,5	0,032
Hexan	0,03578	600,0	0,0537	600,0	0,0695	600,0	0,0906	600,0	0,000
2-Metil-1-*cis*-3-pentadienă [5])	0,03597	600,4	0,0542	600,9	0,0706	601.8	0,0922	602,2	0,031
3-Metilciclopentenă	0,03608	600,6	0,0558	604,0	0,0744	607,7	0,0981	609,9	0,158
3-Metil-*cis*-2-pentenă	0,03669	602,3	0,0553	603,1	0,0725	604,6	0,0942	604,8	0,042
4,4-Dimetil-1-pentenă	0,03708	603,1	0,0565	605,2	0,0742	607,2	0,0971	608,6	0,092
cis-2-Hexenă	0,03720	603,5	0,0559	604,0	0,0731	605,6	0,0948	605,9	0,036
2,3-Dimetil-1,3-butadienă	0,0402	610,4	0,0597	610,9	0,0780	612,8	0,1003	612,6	0,037
1-*trans*-3-Hexadienă	0,0411	612,5	0,0612	613,5	0,0790	614,4	0,1026	615,4	0,047
3-Metil-*trans*-2-pentenă	0,0413	612,9	0,0611	613,2	0,0790	614,4	0,1013	613,8	0,015
2-Ciclopropilpropenă	0,0422	614,8	0,0628	616,1	0,0813	617,4	0,1055	618,9	0,075
4,4-Dimetil-*trans*-2-pentenă	0,0425	615,4	0,0624	615,4	0,0797	615,1	0,1020	614,7	−0,020
1,1,2,2-Tetrametilciclopropan	0,0436	617,7	0,0656	620,6	0,0849	622,3			0,120
Etilciclobutan	0,0441	618,7	0,0664	621,7	0,0867	624,6	0,1122	626,5	0,131
2-Metil-1,3-ciclopentadienă [5])	0,0452	621,0	0,0678	623,9	0,0890	627,4			0,149
1-*cis*-3-Hexadienă [5])	0,0459	622,5	0,0665	622,0	0,0843	621,5	0,1072	620,8	−0,032
1-Metil-1-3-ciclopentadienă [5])	0,0461	622,9	0,0692	626,0	0,0898	628,5			0,139
3,3-Dimetil-1-pentenă	0,0467	623,9	0,0698	627,0	0,0906	629,5	0,1168	631,5	0,141
2,2-Dimetilpentan	0,0468	624,1	0,0690	625,8	0,0887	627,2	0,1139	628,4	0,078
Metilciclopentan	0,0469	624,3	0,0709	628,6	0,0926	632,1	0,1199	634,7	0,195
2,3-Dimetil-2-butenă	0,0472	624,9	0,0690	625,8	0,0884	626,7	0,1124	626,7	0,042
2,3,3-Trimetil-1-butenă	0,0476	625,8	0,0711	628,8	0,0919	631,0	0,1181	632,8	0,131
2-Metil-1-*trans*-3-pentadienă	0,0480	626,4	0,0703	627,7	0,0900	628,7	0,1146	629,1	0,058
4-Metil-1,3-pentadienă	0,0487	627,9	0,0712	628,8	0,0914	630,5	0,1161	630,7	0,047
2,4-Dimetilpentan	0,0494	629,1	0,0718	629,8	0,0915	630,5	0,1165	431,1	0,034

Scanned with OKEN Scanner

Anexa IV (continuare)

Compusul	27 °C		49 °C		67 °C		86 °C		*I*/°C
	r_{i9}	*I*	r_{i9}	*I*	r_{i9}	*I*	r_{i9}	*I*	
3-Hexină	0,0498	629,7	0,0705	627,9	0,0883	626,7	0,1102	624,3	−0,080
4,4-Dimetil-*cis*-2-pentenă	0,0518	633,3	0,0705	636,4	0,0980	238,2	0,1252	640,1	0,100
Benzen	0,0523	634,3	0,0791	639,7	0,1038	644,6	0,1345	648,9	0,247
3,4-Dimetil-1-pentenă	0,0527	634,9	0,0775	637,6	0,0995	640,0	0,1268	641,6	0,122
2,4-Dimetil-1-pentenă	0,0535	636,2	0,0777	637,8	0,0992	639,7	0,1257	640,6	0,075
2,2,3-Trimetilbutan	0,0538	636,8	0,0794	640,2	0,1025	643,3	0,1310	645,7	0,149
3-Metil-1-*cis*-3-pentadienă [5])	0,0541	637,2	0,0784	638,8	0,0996	640,0	0,1257	640,6	0,071
2-Clor-2-metilbutan [3])	0,0545	637,8	0,0810	642,1	0,1042	645,1	0,1354	649,8	0,208
3-Metil-1-*trans*-3-pentadienă [5])	0,0560	640,3	0,0812	642,6	0,1034	644,4	0,1323	646,9	0,103
2,4-Dimetil-2-pentenă	0,0566	641,4	0,0799	640,9	0,1002	640,8			−0,017
1-Metilciclopentenă	0,0572	642,2	0,0834	645,2	0,1066	647,7	0,1354	649,8	0,136
3-Metil-1-hexenă	0,0577	643,0	0,0835	645,4	0,1057	646,7	0,1330	647,5	0,093
trans-2-*trans*-4-Hexadienă	0,0590	645,1	0,0840	645,9	0,1062	647,2	0,1329	647,5	0,041
2-Hexină	0,0590	645,1	0,0826	644,2	0,1028	643,6	0,1274	642,2	−0,041
3-Etil-1-pentenă	0,0592	645,3	0,0855	647,8	0,1088	650,0	0,1371	651,3	0,115
2-Metil-*trans*-3-hexenă	0,0610	648,0	0,0855	647,8	0,1064	647,4	0,1321	646,7	−0,015
2,3-Dimetil-1-pentenă	0,0614	648,6	0,0879	650,6	0,1120	653,1			0,112
1,3-Ciclohexadienă	0,0617	649,1	0,0914	654,6	0,1178	658,7	0,1512	663,5	0,244
5-Metil-1-hexenă	0,0618	649,3	0,0879	650,6	0,1109	652,1	0,1384	652,5	0,051
Dibrommetan	0,0643	652,3	0,0966	660,3	0,1254	665,6	0,1608	671,1	0,295
cis-2-*trans*-4-Hexadienă	0,0646	653,2	0,0910	654,1	0,1141	655,1	0,1419	655,6	0,041
5-Metil-1-hexină	0,0648	653,6	0,0916	654,8	0,1145	655,6	0,1424	656,0	0,051
4-Metil-*cis*-2-hexenă	0,0651	654,1	0,0924	655,8	0,1158	656,9	0,144	657,8	0,071
3,3-Dimetilpentan	0,0667	656,1	0,0956	659,1	0,1206	661,3	0,1516	663,8	0,131
4-Metil-*trans*-2-hexenă	0,0667	656,1	0,0935	657,0	0,1174	658,5	0,1454	658,6	0,042

Scanned with OKEN Scanner

Anexa IV (continuare)

Compusul	27 °C		49 °C		67 °C		86 °C		$I/°C$
	r_{i9}	I	r_{i9}	I	r_{i9}	I	r_{i9}	I	
4-Metil-1-hexenă	0,0674	657,2	0,0951	658,6	0,1193	660,3	0,1483	661,0	0,064
Ciclohexan	0,0684	658,4	0,1000	663,8	0,1279	667,9	0,1624	672,3	0,234
3-Metil-2-etil-1-butenă	0,0685	658,6	0,0961	659,8	0,1198	660,5	0,1484	661,1	0,047
5-Metil-*trans*-2-hexenă	0,0694	659,7	0,0964	660,0	0,1198	660,5	0,1477	660,6	0,015
2-Brombutan	0,0696	660,1	0,1021	666,0	0,1306	670,3	0,1651	674,4	0,256
2-Metil-1,5-hexadienă	0,0701	660,7	0,0975	661,2	0,1219	662,6	0,1505	662,9	0,037
cis-2-*cis*-4-Hexadienă	0,0706	661,3	0,0984	662,2	0,1226	663,1	0,1515	663,7	0,041
1,6-Heptadienă	0,0717	662,8	0,1002	664,1	0,1243	664,6	0,1529	664,6	0,046
1,6-Heptadienă	0,0724	663,6	0,0996	663,4	0,1232	663,8	0,1513	663,5	−0,002
Bromdiclormetan [1])	0,0735	664,9	0,1077	671,4	0,1380	676,4	0,1737	680,6	0,286
1-Brom-2-metilpropan	0,0744	666,1	0,1074	671,2	0,1374	675,9	0,1728	680,0	0,236
2-Metilhexan	0,0746	666,3	0,1030	666,9	0,1268	666,9	0,1559	667,2	0,015
Ciclohexenă	0,0751	666,9	0,1089	672,6	0,1386	676,9	0,1744	681,1	0,251
1,1-Dimetilciclopentan	0,0771	669,2	0,1105	674,0	0,1394	677,4	0,1743	681,1	0,195
3,4-Dimetil-*cis*-2-pentenă	0,0776	669,9	0,1075	671,2	0,1328	672,1	0,1629	672,7	0,056
2,3-Dimetilpentan	0,0778	670,1	0,1082	671,9	0,1347	673,6	0,1662	675,2	0,086
3-Metilhexan	0,0829	675,9	0,1131	676,4	0,1389	677,2	0,1696	677,7	0,031
2-Metil-1-hexenă	0,0847	677,8	0,1156	678,7	0,1413	679,0	0,1718	679,3	0,015
2,5-Norbornadienă	0,0847	677,8	0,1206	683,0	0,1524	687,4	0,1892	691,2	0,237
3,4-Dimetil-*trans*-2-pentenă	0,0853	678,4	0,1160	679,0	0,1420	679,5	0,1726	679,8	0,027
1-*cis*-3-Dimetilciclopentan	0,0863	679,4	0,1209	683,2	0,1507	686,2	0,1864	689,4	0,169
1-Brom-2-cloretan	0,0878	680,9	0,1265	687,9	0,1603	693,1	0,1998	698,0	0,305
1-Heptenă	0,0884	681,5	0,1200	682,5	0,1463	682,8	0,1772	683,1	0,017
2-Etil-1-pentenă	0,0891	682,3	0,1197	682,3	0,1462	682,8	0,1773	683,2	0,022
1-*trans*-3-Dimetilciclopentan	0,0902	683,4	0,1258	687,5	0,1567	690,5	0,1931	693,8	0,176

Scanned with OKEN Scanner

Anexa IV (continuare)

Compusul	27 °C		49 °C		67 °C		86 °C		$I/°C$
	r_{i9}	I	r_{i9}	I	r_{i9}	I	r_{i9}	I	
3-Etilpentan	0,0917	684,8	0,1244	686,3	0,1523	687,4	0,1848	688,3	0,064
3-Metil-*trans*-3-hexenă [6])	0,0917	684,8	0,1230	685,1	0,1502	685,9	0,1816	686,1	0,022
1,4-Ciclohexadienă	0,0919	685,0	0,1293	690,3	0,1620	694,4	0,2001	698,8	0,236
1-*trans*-2-Dimetilciclopentan	0,0925	685,7	0,1288	689,8	0,1599	692,8	0,1963	695,8	0,178
2-Iod-2-metilpropan [3])	0,0928	686,1	0,1341	693,9	0,1695	699,2			0,339
1-Heptină	0,0933	686,5	0,1245	686,3	0,1511	686,4	0,1818	686,3	−0,003
2,4-Dimetil-1,3-pentadienă	0,0934	686,5	0,1256	687,2	0,1527	687,7	0,1836	687,5	0,031
1-Clor-3-metilbutan	0,0945	687,5	0,1307	691,3	0,1615	693,8	0,1980	696,1	0,159
2-Clorpentan					0,1507	686,2			
2,2,4-Trimetilpentan	0,0949	687,9	0,1293	690,3	0,1591	692,3	0,1939	694,3	0,108
trans-3-Heptenă	0,0951	688,1	0,1266	687,9	0,1533	688,2	0,1841	687,8	−0,005
cis-3-Heptenă	0,0973	690,2	0,1304	691,0	0,1584	691,8	0,1907	692,2	0,037
3-Metil-*cis*-3-hexenă [6])	0,0988	691,7	0,1314	692,0	0,1584	691,8	0,1893	691,3	−0,019
2-Metil-2-hexenă	0,0991	691,9	0,1313	691,7	0,1585	691,8	0,1897	691,6	−0,005
3-Metil-*trans*-2-hexenă [6])	0,1001	692,7	0,1341	693,9	0,1628	694,9	0,1954	695,2	0,054
3-Etil-2-pentenă	0,1051	697,3	0,1392	697,9	0,1681	698,5	0,2009	698,7	0,027
1-Brombutan	0,1066	698,5	0,1476	703,8	0,1824	707,5	0,2222	711,1	0,202
3-Clorpentan					0,1626	694,6			
1,1-Dibrometan	0,1066	698,5	0,1511	706,2	0,1902	712,1	0,2343	717,8	0,341
trans-2-Heptenă	0,1075	699,2	0,1410	699,1	0,1692	699,0	0,2012	698,8	−0,005
Heptan	0,1084	700,0	0,1423	700,0	0,1708	700,0	0,2031	700,0	0,000
3-Metil-*cis*-2-Hexenă [6])	0,1092	700,6	0,1425	701,0	0,1727	701,3	0,2066	702,1	0,019
2,4,4-Trimetil-2-pentenă	0,1102	701,4	0,1486	704,5	0,1814	707,0	0,2187	709,2	0,141
2,3-Dimetil-2-pentenă	0,1114	702,5	0,1479	704,0	0,1781	704,9	0,2122	705,5	0,061
cis-2-Heptenă	0,1119	702,9	0,1476	703,8	0,1773	704,4	0,2104	704,4	0,037

Scanned with OKEN Scanner

Anexa IV (continuare)

Compusul	27 °C		49 °C		67 °C		86 °C		I/°C
	r_{i9}	I	r_{i9}	I	r_{i9}	I	r_{i9}	I	
2-Norbornenă	0,1132	703,9	0,1568	710,0	0,1949	715,0	0,2380	719,8	0,276
3-Etilciclopentenă	0,1205	709,5	0,1621	713,5	0,1977	716,5	0,2380	719,8	0,175
1-*cis*-2-Dimetilciclopentan	0,1302	716,6	0,1752	721,6	0,2136	725,3	0,2570	729,3	0,210
2,2-Dimetilhexan	0,1328	718,2	0,1721	719,7	0,2047	720,4	0,2409	721,3	0,047
1,1, 3-Trimetilciclopentan	0,1348	719,7	0,1794	724,0	0,2173	727,1	0,2611	731,3	0,200
2,2,3,3-Tetrametilbutan	0,1362	720,5	0,1833	726,1	0,2235	730,2	0,2683	734,7	0,239
Metilciclohexan	0,1362	720,5	0,1839	726,6	0,2251	731,0	0,2715	736,2	0,266
1-Clorpentan [1])	0,1384	721,9	0,1814	725,2	0,2206	728,9	0,2583	730,0	0,131
3-Heptină	0,1407	723,4	0,1754	721,6	0,2045	720,4	0,2359	718,7	—0,080
Diciclopropilmetan	0,1430	724,8	0,1878	728,7	0,2252	731,3	0,2663	733,8	0,137
Metilenciclohexan	0,1450	726,1	0,1944	732,3	0,2360	736,4	0,2821	741,0	0,242
2,5-Dimetilhexan	0,1467	727,1	0,1875	728,5	0,2208	728,9	0,2570	729,3	0 022
3-Metilciclohexenă	0,1482	728,2	0,1984	734,4	0,2408	738,8	0,2880	743,5	0,249
4-Metilciclohexenă	0,1484	728,2	0,1984	734,4	0,2409	738,8	0,2878	743,5	0,249
Etilciclopentan	0,1504	729,4	0,1987	734,4	0,2388	737,7	0,2831	741,4	0,195
2,4-Dimetilhexan	0,1528	730,8	0,1940	732,1	0,2285	732,8	0,2659	733,6	0,042
2,2,3-Trimetilpentan	0,1569	733,3	0,2044	737,3	0,2435	740,1	0,2864	742,9	0,153
1-*trans*-2-*cis*-4-Trimetilciclopentan	0,1647	737,7	0,2124	741,3	0,2530	744,2	0,2982	747,6	0,163
3,3-Dimetilhexan	0,1689	740,0	0,2172	743,7	0,2566	745,7	0,2990	748,2	0,132
Toluen	0,1702	740,6	0,2241	746,8	0,2690	751,2	0,3178	755,8	0,242
Norbornan	0,1722	741,6	0,2280	748,7	0,2753	753,7	0,3266	759,2	0,302
1-Etilciclopentenă	0,1773	744,3	0,2247	747,3	0,2642	749,1	0,3064	751,3	0,120
1-*trans*-2-*cis*-3-Trimetilciclopentan	0,1777	744,5	0,2267	748,0	0,2683	750,9	0,3144	754,5	0,161
2-Heptină	0,1824	746,8	0,2231	746,3	0,2562	745,7	0,2902	744,5	—0,027

Scanned with OKEN Scanner

Anexa IV (continuare)

Compusul	27 °C		49 °C		67 °C		86 °C		I/°C
	r_{i9}	I	r_{i9}	I	r_{i9}	I	r_{i9}	I	
2,3,4-Trimetilpentan	0,1866	748,9	0,2367	752,5	0,2778	754,8	0,3214	757,2	0,127
2,3,3-Trimetilpentan	0,1976	754,0	0,2535	759,6	0,2989	763,0	0,3472	766,8	0,202
1,3,5-Cicloheptatrienă	0,2008	755,5	0,2621	762,9	0,3146	768,7	0,3704	774,9	0,327
1-Metilciclohexenă	0,2050	757,3	0,2616	762,9	0,3079	766,1	0,3568	770,2	0,214
2,3-Dimetilhexan	0,2084	758,8	0,2550	760,3	0,2941	761,2	0,3348	762,3	0,058
2-Metil-3-etilpentan	0,2076	758,4	0,2580	761,5	0,2990	763,0	0,3419	764,9	0,100
1-Iod-2-metilpropan [2])	0,2088	759,0	0,2729	767,2	0,3268	772,9	0,3828	779,0	0,320
Etilidenciclopentan	0,2192	763,4	0,2746	767,9	0,3205	770,8	0,3679	774,1	0,175
2-Metilheptan	0,2198	763,6	0,2665	764,8	0,3041	764,9	0,3428	765,2	0,017
4-Metilheptan	0,2258	766,0	0,2724	767,0	0,3102	767,2	0,3491	767,5	0,015
3,4-Dimetilhexan	0,2306	767,9	0,2822	770,8	0,3238	771,8	0,3671	773,8	0,100
1-*cis*-2-*trans*-4-Trimetilciclopentan	0,2325	768,5	0,2901	773,6	0,3389	777,0	0 3916	781,8	0,225
3-Metil-3-etilpentan	0,2330	768,7	0,2919	774,1	0,3390	777,0	0,3881	780,7	0,195
3-Etilhexan	0,2366	770,2	0,2874	772,4	0,3269	772,9	0,3676	774,0	0,068
Cicloheptenă	0,2372	770,4	0,2992	776,7	0,3547	782,2	0,414	788,8	0,297
3-Metilheptan	0,2406	771,6	0,2866	772,2	0,3252	772,4	0,3663	773,5	0,034
1-*cis*-2-*trans*-3-Trimetilciclopentan	0,2479	774,3	0,3070	779,3	0,3570	782,9	0,410	787,0	0,227
3,4-Dimetil-*trans*-3-hexenă	0,2532	776,2	0,3026	777,9	0,3457	779,3	0,3881	780,7	0,076
trans-2-*trans*-6-Octadienă							0,430	793,5	
1-Metil-1,4-Ciclohexadienă [4])	0,2637	779,9	0,3297	786,7	0,3803	789,9	0,432	794,2	0,249
3,4-Dimetil-*cis*-3-Hexenă	0,2703	782,2	0,3198	783,6	0,3629	784,8	0,405	786,0	0,064
1-Etil-*cis*-3-metilciclopentan	0,2755	783,9	0,3344	788,1	0,3848	791,2	0,437	795,5	0,193
Cicloheptan [4])	0,2819	785,9	0,3575	795,0	0,416	800,0	0,477	806,5	0,354
1-Etil-*trans*-3-metilciclopentan	0,2828	786,1	0,3423	790,5	0,3940	794,1			0,202
1-Etil-*trans*-2-metilciclopentan	0,2851	787,0	0,3453	791,4	0,3964	794,6	0,450	799,3	0,214

Scanned with OKEN Scanner

Anexa IV (continuare)

Compusul	27 °C		49 °C		67 °C		86 °C		I/°C
	r_{i9}	I	r_{i9}	I	r_{i9}	I	r_{i9}	I	
cis-2-*trans*-6-Octadienă							0,453	799,9	
Octan	0,3293	800,0	0,3750	800,0	0,416	800,0	0,453	800,0	0,000
Bis-1,4-(exometilenă)-ciclohexan							0,464	803,0	
cis-2-*cis*-6-Octadienă							0,478	806,9	
Izopropilciclopentan	0,3545	806,6	0,423	812,2	0,483	817,1	0,539	822,0	0,261
4-Vinilciclohexenă	0,3639	808,9	0,447	817,8	0,513	823,9	0,577	830,6	0,353
2,4-Dimetilheptan			0,457	820,2	0,499	820,7	0,535	821,0	0,020
1-Etil-*cis*-2-metilciclopentan	0,3917	815,6	0,461	821,1	0,520	825,5	0,577	830,5	0,254
4-Metil-2-propil-1-pentenă			0,464	821,8	0,512	823,6	0,552	824,9	0,083
2,4-Dimetil-1-heptenă			0,498	828,9	0,543	830,4	0,581	831,4	0,068
Propilciclopentan	0,440	825,9	0,505	830,3	0,561	834,1	0,612	837,9	0,203
Etilciclohexan	0,450	828,0	0,525	834,3	0,588	839,4	0,647	844,9	0,286
Etilbenzen	0,459	829,9	0,533	835,9	0,597	841,2	0,654	846,4	0,280
2,3,3-Trimetilhexan			0,556	840,1					
p-Xilen	0,539	844,4	0,613	850,0	0,676	855,4	0,730	860,2	0,268
m-Xilen	5,553	846,7	0,627	852,3	0,689	857,5	0,742	862,3	0,264
Stiren	0,618	856 7	0,695	862,9	0,761	868,8	0,816	874,3	0,300
4-Metiloctan	0		0,697	863,1					
o-Xilen	0,671	864,1	0,750	870,7	0,816	876,9	0,870	882,4	0,310
Ciclooctenă	0,761	875,3	0,858	884,3	0,936	892,4	1,002	900,3	0,424
Nonan	1,000	900,0	1,000	900,0	1,000	900,0	1,000	900,0	0,000
1,5-Ciclooctadienă			1,030	903,1	1,100	910,8	1,152	918,0	0,390
α-Pinen							1,247	928,2	
Ciclooctan			1,124	912,0	1,196	920,5	1,248	928,3	0,424
Camfen							1,426	945,3	

Scanned with OKEN Scanner

Anexa IV (continuare)

Compnsul	27 °C		49 °C		67 °C		86 °C		*I*/°C
	r_{i9}	*I*	r_{i9}	*I*	r_{i9}	*I*	r_{i9}	*I*	
β-Pinen							1,677	966,0	
2,4-Dimetil-4-vinilciclohexenă							1,534	954,6	
Mircen							1,688	966,8	
2,7-Dimetil-1,4,6-octatrien [5])							1,997	988,3	
trans-*p*-Mentan							1,997	988,3	
cis-*p*-Mentan							2,157	998,1	
Δ3-Caren							2,166	988,7	
Decan							2,189	1000,0	
p-Menta-1,5-dienă							2,285	1005,6	
p-Cimen							2,376	1010,7	
m-Menta-6,8-dienă							2,514	1018,1	
p-Menta-1,8-dienă							2,574	1021,1	
3a, 4,7,7a-Tetrahido-6-metilindenă							2,799	1032,1	
Undecan							4,71	1100,0	

[1]) Valorile la 67 °C deviază cu mai mult de o unitate de indice de reținere în reprezentarea indicelui de reținere în funcție de temperatură.

[2]) Valorile la 27 °C deviază cu mai mult de indice de reținere în reprezentarea indicelui de reținere în funcție de temperatură.

[3]) Fără descompunere la 27 °C, însă descompunerea crește pînă la aproape completă la 86 °C.

[4]) Valorile la 49 °C deviază cu mai mult de o unitate de indice de reținere în reprezentarea indicelui de reținere în funcție de temperatură.

[5]) Compusul manifestă această structură, dar identitatea nu a fost definitiv confirmată.

[6]) Aceasta este nomenclatura conferită de American Petroleum Institute. Însă a devenit clar că structura *cis-trans* ar fi inversată.

Scanned with OKEN Scanner

Anexa IV (continuare)

II. **Indicii de reținere *I* ai unor substanțe pe scalan** [1])

Componentul	Valorile indicilor de reținere la temperaturile:							
	22 °C	30 °C	40 °C	55 °C	60 °C	70 °C	80 °C	100 °C
2-Metilbutan	474	474	475	473	475	474	476	477
2-Metilpentan	569	569	570	570	570	569	570	571
2-Metilhexan	666	666	666	667	667	668	667	668
2-Metilheptan	765	764	765	765	765	766	765	765
3-Metilpentan	583	583	584	585	584	586	585	586
3-Metilhexan	675	676	676	677	676	677	677	678
3-Metilheptan	769	—	772	773	772	773	773	774
3-Metiloctan	—	—	—	—	—	—	870	871
2,2-Dimetilbutan	534	535	536	538	537	539	539	541
2,2-Dimetilpentan	—	625	625	626	—	626	—	—
2,2-Dimetilhexan	718	—	719	720	—	721	—	—
2,3-Dimetilbutan	565	566	567	569	568	569	569	571
2,3-Dimetilpentan	—	670	671	672	671	673	672	673
2,3-Dimetilhexan	758	—	759	761	—	—	—	—
2,4-Dimetilpentan	629	629	632	631	630	630	630	631
2,4-Dimetilhexan	731	—	732	733	—	734	—	—
3,3-Dimetilpentan	—	656	657	660	—	661	—	—
3,3-Dimetilhexan	—	—	742	744	—	746	—	—
3-Etilpentan	684	685	685	687	686	687	688	689
3-Etilhexan	771	—	772	773	—	774	—	—
2,2,3-Trimetilbutan	636	637	638	641	—	642	—	—
2,2,3-Trimetilpentan	—	—	736	739	—	741	—	—
4-Metilheptan	—	—	767	768	768	768	768	769
2,5-Dimetilhexan	—	—	728	729	729	730	729	730
3,4-Dimetilhexan	—	—	770	771	—	773	—	—
2-Metil-3-Etilpentan	758	—	760	762	—	764	—	—
3-Metil-3-Etilpentan	—	—	772	775	—	778	—	—
2,2,4-Trimetilpentan	687	689	689	692	691	693	694	696
2,3,3-Trimetilpentan	—	—	757	761	—	764	—	—
2,3,4-Trimetilpentan	—	—	751	754	—	756	—	—
2,2,5-Trimetilhexan	775	—	—	—	777	—	778	779
2,2, 3,3-Tetrametilbutan	—	—	723	728	—	731	—	—
Benzen	631	632	634	643	—	645	—	—
Toluen	738	739	742	750	—	752	—	—
Ciclopentan	562	563	564	568	—	570	—	—
Metilciclopentan	623	624	626	530	—	631	—	—
Ciclohexan	656	658	660	664	—	667	—	—
Metilciclohexan	719	721	723	727	—	731	—	—
Valoarea constantei *b*	0,49	0,483	0,457	0,421	0,42	0,391	0,37	0,3

[1]) Data Subcomittee of the Gas Chromatography Discussion Group of the Institutte of Petroleum I. Gas Chromatog. **4**, 1966, p. 1.

Scanned with OKEN Scanner

Anexa IV (continuare)

III. **Indicii de reținere *I* ai unor substanțe pe polietilenglicol 400** [1])

Componentul	Valorile indicilor de reținere la temperaturile:		
	60 °C	80 °C	100 °C
1-Hepten	753	752	752
1-Octan	853	852	852
1-Nonan	953	952	952
Ciclohexan	746	754	763
Ciclohexan	837	847	860
Benzen	989	1002	1012
Toluen	1083	1099	1107
Etilbenzen	1165	1181	1192
p-Xilen	1170	1185	1196
m-Xilen	1175	1193	1204
o-Xilen	1219	1239	1252
Clorură de *n*-propil	773	785	792
Clorură de *n*-butil	872	885	890
Clorură de *n*-hexil	1073	1087	1094
Clorură de *n*-heptil	1172	1186	1192
Clorură de *n*-octil	1270	1285	1288
Diclormetan	966	973	976
Cloroform	1065	1071	1073
Tetraclorură de carbon	914	922	930
Acetonă	900	909	925
Metiletilcetonă	979	992	1004
Dietilcetonă	1051	1066	1076
Acetat de metil	891	897	907
Acetat de etil	948	954	963
Acetat de *n*-propil	1035	1043	1052
Acetat de *n*-butil	1130	1142	1149
Acetat de izopentil	1174	1189	1198
Propionat de metil	966	975	983
Propionat de etil	1016	1024	1030
n-Butirat de etil	1090	1104	1105
n-Valerat de etil	1186	1200	1204
Hexanoat de etil	1281	1297	1299
Metanol	1035	1041	1040
Etanol	1069	1071	1072
n-Propanol	1167	1170	1171
n-Butanol	1270	1278	1273
n-Pentanol	1377	1383	1379
2-Metil-1-butanol	1212	1217	1212
3-Metil-1-butanol	1331	1341	1330
2-Propanol	1058	1060	1064
2-Butanol	1149	1151	1146
2-Metil-2-propanol	1328	1323	1315
Alcool alilic	1230	1247	1240
Nitrometan	1220	1239	1246
Nitropropan	1277	1298	1308
Cianură de metil	1087	1108	1124
Cianură de etil	1107	1126	1138
Cianură de *n*-propil	1176	1199	1210

[1]) Data Subcomittee of the Gas Chromatography Discussion Group of the Institutte of Petroleum. J. Gas Chromatog., 4, 1966, p. 1.

Scanned with OKEN Scanner

Anexa IV (continuare)

IV. Indicii de reținere ai unor substanțe pe dinonilftalat [1])

Componentul	Indicii de reținere la temperaturile :		
	60 °C	80 °C	100 °C
2-Metilbutan	474	474	475
2-Metilhexan	666	666	667
2-Metilheptan	764	764	765
3-Metilhexan	676	677	678
3-Metilheptan	772	773	774
3-Metiloctan	870	871	872
2,2-Dimetilbutan	534	535	537
2,3-Dimetilbutan	556	568	571
2,3-Dimetilpentan	672	673	676
2,4-Dimetilpentan	628	629	630
3-Etilpentan	688	689	692
2,5-Dimetilhexan	726	728	728
2, 2,4-Trimetilpentan	687	690	692
4-Metilheptan	768	768	769
2, 2,5-Trimetilhexan	772	774	775
Valorile constantei *b*	0,40	0,37	0,33

[1]) Data Subcomittee of the Gas Chromatography Discussion Group of the Institutte of Petroleum. J. Gas Chromatog., *4*, 1966, p. 1.

Anexa V

Proprietățile fizice ale eluenților

Gaz	Densitatea, g/l la 0°C, 760 mm Hg	Viscozitatea la 50°C ($g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$) $\cdot 10^6$	Conductivitatea termică la 0°C (cal/cm.s.grd)10^5	Căldura specifică c_p	Diametrul molecular Å	Aplicațiile
H_2	0,08987	94	40,0	3,40	2,2	C, DIF
N_2	1,2505	188	5,7	0,251	3,2	DIF, DIR, C
Ar	1,7838	242	4,0	0,125	2,86	DIR, DIF, C
He	0,1785	208	33,6	1,25	1,9	DIR, C, DIF
CO_2	1,9768	162	3,4	0,245	3,3	DIF, DA, C
Aer	1,2928	196	5,7	0,24	—	DIF, C
Ne	0,8999	329	10,9	—	—	DIF, DIR, C

C =catarometru
DIF =detector de ionizare prin flacără
DIR =detector de ionizare prin radiație
DA =detector de absorbție CO_2

Scanned with OKEN Scanner

Anexa VI

CONVERSIA VALORILOR „MESH" ÎM DIAMETRE DE PARTICULĂ CORESPUNZĂTOARE

Mărimea particulelor unei umpluturi cromatografice se exprimă în milimetri, în numărul de ochiuri ale sitei standard pe unitatea de suprafață, sau printr-un număr care caracterizează sita.

„BS mesh" este standardul englez pentru caracterizarea sitelor și reprezintă numărul de ochiuri/inch.

„US mesh" sau „Scala Tyler" este un standard american și reprezintă de asemenea numărul de ochiuri/inch.

„US Standard No." este un alt standard american și reprezintă un număr arbitrar prin care se caracterizează sita.

În Europa se întrebuințează diferite standarde, bazate pe sistemul metric, de exemplu : standardul german DIN, care reprezintă numărul de ochiuri/cm².

BS mesh	Diametrul particulelor, mm	US mesh	Diametrul particulelor, mm	US No	Diametrul particulelor, mm
10	1,500	3	6,680	10	2,00
20	0,735	4	4,699	12	1,68
30	0,485	6	3,327	14	1,41
40	0,360	8	2,362	16	1,19
50	0,286	10	1,651	18	1,00
60	0,235	14	1,168	20	0,84
70	0,200	20	0,833	25	0,74
80	0,173	28	0,589	30	0,59
90	0,152	35	0,417	35	0,50
100	0,136	48	0,295	40	0,42
120	0,125	65	0,208	45	0,35
140	0,093	100	0,147	50	0,297
160	0,079	150	0,104	60	0,250
180	0,069	200	0,074	70	0,210
200	0,061	270	0,053	80	0,177
		400	0,037	100	0,149
				120	0,125
				140	0,105
				170	0,088
				200	0,074
				230	0,062
				270	0,053
				325	0,044

Scanned with OKEN Scanner

Anexa VII

PROPRIETĂȚILE UNOR SUPORTURI

Suportul	Denumirea comercială și firma producătoare	Suprafața m^2/g	Cantitatea maximă de fază lichidă %greut.	Rezistența mecanică	Activitatea catalitică și de adsorbție	Aplicațiile
Diatomit sau Kieselgur Conține acid silicic în stare amorfă hidratată, cu o structură foarte poroasă. Mai conține și cantități variabile de oxizi de Al, Fe, Mg, Ca, Na, K. Se tratează în două moduri diferite : a) prin încălzire peste 900 °C, cu o mică cantitate de carbonat de sodiu (produs alb) ; de exemplu Chromosorb W. b) încălzire, peste 900 °C, în amestec cu argilă (produs roșu) ; de exemplu Sterchamol, Chromosorb P, C 22.	Chromosorb (Johns-Manville, New York, N.Y. U.S.A.)					
	Chromosorb P	4,0	25	Bună	Ridicată	Substanțe nepolare
	Chromosorb G	0,5	5	Foarte bună	Moderată	Aplicabilitate generală
	Chromosorb W	1,0	15	Slabă	Moderată	Aplicabilitate generală
						Chromosorb se livrează și după tratare cu acid (Acid Washed-AW) și, în stare dezactivată, cu dimetildiclorsilan DMCS sau hexametildisilazan HMDS. Pentru aplicații speciale (analiza steroidelor) se livrează Chromosorb G sau W de calitate superioară (High Performance-HP). De exemplu Chromosorb HP (Chromosorb W, AW-DMCS). Dacă nu e tratat cu acid, mai poartă și specificația „NAW“

Scanned with OKEN Scanner

Anexa VII (continuare)

Suportul	Denumirea comercială şi firma producătoare	Suprafaţa m^2/g	Cantitatea maximă de fază lichidă %greut.	Rezistenţa mecanică	Activitatea catalitică şi de adsorbţie	Aplicaţiile
	Sil-O-Cel C 22 Firebrich (Johns-Manville, New York, N.Y., U.S.A.)	4—5	30	Bună	Ridicată	Substanţe nepolare
	Sterchamol (Sterchamol Werke, Dortmund, R.F.G.)	5	30	Bună	Ridicată	Substanţe nepolare
Teflon 6 Polifluoretilenă	Chromosorb T (Johns-Manville) Fluoropak-80 Haloport	7—8	10	Slabă	Foarte mică	Substanţe corosive şi cu polaritate ridicată
Perle de sticlă Sticlă de compoziţie variabilă		0,02	0,1	Foarte bună	Scăzută sau moderată	Separări de substanţe greu volatile

Scanned with OKEN Scanner

Anexa VIII

FAZELE STAȚIONARE LICHIDE

Combinația chimică	Denumirea comercială	T_{max} °C	Dizolvantul	Aplicațiile principale
A. Hidrocarburi				
A.1. *Hidrocarburi aciclice*				
n-hexadecan, ulei de parafină, 2, 6, 10, 15, 19, 23-hexametiltetracosan, parafine cu mase moleculare mari	Nujol	50 125	3, 6, 7 3, 6, 7	Hidrocarburi pînă la C_5 Alcani
	Squalane	150	3, 6, 7	Alcani
	Apiezon H	275	3, 6, 7	Hidrocarburi
	Apiezon I	275	3, 6, 7	Hidrocarburi
	Apiezon L	300	3, 6, 7	Alcani, alchene, hidrocaburi aromatice
	Apiezon M	275	3, 6, 7	Terpene, hidrocarburi aromatice
	Apiezon N	275	3, 6, 7	Alchene, alcani
	Apiezon W	300	3, 6, 7	Hidrocarburi
Polietilenă	Alathon 7040, Marlex	240	9	Hidrocarburi

Scanned with OKEN Scanner

Anexa VIII (continuare)

Combinația chimică	Denumirea comercială	T_{max} °C	Dizolvantul	Aplicațiile principale
A.2. *Hidrocarburi aromatice*				
difenil-benzil		120	3, 5, 6	Hidrocarburi aromatice de hidrocarburi aciclice
A.3. *Polimeri aromatici* (polistiren) faze staționare solide cu structură foarte poroasă	Porapak N, P, Q, R, S, T (Water Associates Inc.)	250		Alcooli, acizi organici, apă, derivați clorurați, nitroparafine, amine
	Chromosorb 101, 102 (Johns-Manville Inc.)	250		
	Par-1, Par-2	250		
B. **Siliconi**				
B.1. *Metil- și metil-vinil-siliconi*				
uleiuri siliconice	Silicone Fluid MS 200	200	3, 6, 8	
	Silicone Oil DC-200, DC-500 (Dow Corning Corp.)	225	3, 6, 8	Aplicabilitate generală
	OE-4018	225	3, 6, 8	
	Silicone SF-96	225	3, 6, 8	
Cauciuc siliconic	Silicone Gum Rubber SE-30, SE-31, SE-33, E-301, E-302 (General Electrics)	300	3, 6, 8	Aplicabilitate generală, steroide, eteri ai acizilor grași
	OV-1, UCC-W-982			

Scanned with OKEN Scanner

Anexa VIII (continuare)

Combinația chimică	Denumirea comercială	T_{max} °C	Dizolvantul	Aplicațiile principale
B.2. *Fenil-siliconi*				
Uleiuri siliconice	Silicone Fluid MS-550, MS-710 Silicon Oil DC-550, DC-703, DC-710, OE-4011	220	3, 6, 8	Aplicabilitate generală
Cauciuc siliconic	Silicone Gum Rubber SE-52, SE-54 ; OV-17	300	3, 6, 8	Aplicabilitate generală, steroide
B.3. *Fluoralchil-siliconi*				
Uleiuri siliconice	Silicone Fluid FS-1265, QF-1	225	3, 5	Combinații cu polaritate ridicată
B.4. *Nitril-siliconi*				
Uleiuri siliconice	Silicone Fluid XF-1125, XF-1135 XF-1150, OE-4178	200	3	Combinații cu polaritate ridicată
Cauciuc siliconic	Silicone Gum Rubber XE-60	250	5	Steroide
C. Alcooli, Eteri				
C.1. *Alcooli polihidroxilici*				
Glicerină		75	2	Alcooli
Diglicerină		125	2, 3	Alcooli, amine

Scanned with OKEN Scanner

Anexa VIII (continuare)

Combinația chimică	Denumirea comercială	T_{max} °C	Dizolvantul	Aplicațiile principale
C.2. *Polialcooli și polialcool-eteri*				
Polialcooli	Emulphor-0, Mulgophen ON-870	175	2, 4	Alcooli, esteri, cetone
Polietilenglicoli	Carbowax 400	100	2, 3, 4	Hidrocarburi pînă la C_5
	Carbowax 600	125	2, 3, 4	Hidrocarburi pînă la C_5
	Carbowax 750	125	2, 3, 4	
	Carbowax 1000	150	2, 4, 3	Alcooli, esteri, cetone, aplicabilitate generală pentru combinații polare cu oxigen în moleculă
	Carbowax 1500	150	2, 3, 4	
	Carbowax 4000	200	2, 3, 4	
	Carbowax 6000	200	3, 4	
	Carbowax 20 M	225	3, 4	
Polipropilenglicoli	Ucon 50-HB-2000 (HB-solubil în apă)	200	2, 3, 6	
	Ucon 50-HB-5100	200	2, 3	Amine, alcooli, aldehide, cetone
	Ucon 50-HB-270-X	225	2, 3	
	Ucon 50-LB-550-X (LB-insolubil în apă)	200	2, 3, 6	Aplicabilitate generală pentru combinații polare
	Ucon 50-LB-1200-X (Carbon Chemicals Co.)	200	2, 3	
Rășini epoxidice	Epon 1001, Epikote 1001	200	4, 5	Hidrocarburi aromatice
Nonilfenoxi-poli-oxietilen-etanol	Igepal CO-880	200	2, 3	Combinații cu oxigen
Octilfenoxi-poli-oxietilen-etanol	Triton X 100, Triton X 305	200	2	Combinații cu polaritate ridicată
Polifenil-eter	OS-124	250	3, 4, 5	Hidrocarburi aromatice
Polietilenglicol-nonil-fenil-eter	Tergitol NPX, Tergitol NP-35	200	2, 3	
	Tergitol NP-35	200	4	Combinații oxigenate
Heptaglicol-mono-izononil-fenil-eter	Marlophen 87	150	5	Combinații oxigenate, hidrocarburi aromatice

Scanned with OKEN Scanner

Anexa VIII (continuare)

Combinația chimică	Denumirea comercială	T_{max} °C	Dizolvantul	Aplicațiile principale
D. Esteri				
D. 1. *Ftalați, sebacați, adipați*				
Dibutil-ftalat		50	3, 5, 6	Hidrocarburi pînă la C_4
Dibutil-tetraclor-ftalat		150	4	
Di-*n*-decil-ftalat		150	3, 5, 6	
Di-izodecil-ftalat		175	2, 3, 6	Aplicabilitate generală
Di-izodecil-adipat		125	2, 3	
Dinonil-ftalat		150	4	
Dibutil-sebacat		50	3, 4	Hidrocarburi pînă la C_4
Di-(2-etilhexil)-sebacat		125	3, 5	
Di-(2-etilhexil)-tetra-clor-ftalat		150	3, 4	Aplicabilitate generală
Di-(2-etilhexil)-ftalat		150	3, 5	
D. 2. *Fosfați*				
Tricrezil-fosfat		125	3, 4	Hidrocarburi aromatice, borohidruri
Trixilenil-fosfat		175	2, 3, 5	Hidrocarburi aromatice
D. 3. *Stearați*				
Dietilenglicol-stearat		200	2, 4	Combinații cu oxigen în moleculă

Scanned with OKEN Scanner

Anexa VIII (continuare)

Combinația chimică	Denumirea comercială	T_{max} °C	Dizolvantul	Aplicațiile principale
D. 4. *Poliesteri*				
Polidietilenglicol-adipat	LAC-IR-296	200	3, 4	Steroide, eteri ai acizilor grași
Polidietilenglicol-succinat	LAC-3R-728, DEGS	200	3, 4	Eteri ai acizilor grași
Polietilenglicol-succinat	LAC-4R-886	190	4, 5	Steroide, nitrili
Polietilenglicol-adipat	LAC-13R-741 (Cambridge Industries Co.)	225	2	Steroide
Polipropilenglicol-adipat	Reoplex 400	200	3, 4	Esteri, aldehide, cetone
Polioxietilenglicol-stearat	Ethofat 60/25	130	3, 8	Combinații aromatice
Polioxietilen-sorbitan-stearat	Tween 60	150	4	Hidrocarburi aromatice, combinații cu sulf
Polibutandiol-adipat	BDA	225	3, 4	Esteri ai acizilor grași
Polibutandiol-succinat	LAC-6R-860, BDS	225	3, 4	Esteri ai acizilor grași
E. Nitrili				
Adipo-nitril		50	3, 4	Alcani
β, β′-Oxidipropio-nitril		70	2, 3	Hidrocarburi aromatice, alcani
β, β′-Iminodipropio-nitril		80	2, 3	Hidracarburi aromatice, alcani
1, 2, 3-Tri-(2-cianoetoxi)-propan		175	2, 3, 4	Hidrocarburi aromatice
Fenil-acetonitril		40	2, 4	Hidrocarburi aromatice
N, N′-di-(2-cianoetil)-formamidă		75	3	Hidrocarburi aromatice
F. Nitroderivați				
Nitrobenzen		50	2, 3	Hidrocarburi aromatice alcani

Scanned with OKEN Scanner

Anexa VIII (continuare)

Combinația chimică	Denumirea comercială	T_{max} °C	Dizolvantul	Aplicațiile principale
G. Amine				
Amine alifatice primare	Armeen SD	100	3, 4	Amine, amide
Amine alifatice secundare	Armeen 2S	125	3, 8	Amine, amide
Tetrahidroxietil-etilendiamină	THEED	100	3, 5	Amine, amide
Tetra-(2-hidroxipropil)-etilen-diamină	Quadrol P	150	2, 4, 5	Amine, amide
Trietanolamină	SA 1117	75	4	Amine, amide
Polietanolamină	PDEA	150	5	Amine, amide
Fenildietanolamină		250	5	Amine, amide
H. Amide				
Dimetilformamidă	HMPA	50	2, 3	Hidrocarburi pînă la C_4
Hexametilformamidă		50	2, 3, 4	Hidrocarburi pînă la C_5
Dimetilstearamidă	Hallcomid M-18	125	2, 4, 5	Amide, hidrocarburi aromatice
Rășini poliamidice	Versamid 900, 930, 940	250	4+10	Amide
I. Heterocicli				
Izochinolină		50	2, 4	Hidrocarburi ciclice și aromatice
7, 8-Benzochinolină		125	3, 4, 5	
1-Hidroxi-2-heptadecenil-imidazolină	Amine 220	180	3, 4	
K. Combinații cu sulf				
Dimetilsulfolan		50	3, 4, 5	Hidrocarburi pînă la C_5

Scanned with OKEN Scanner

Anexa VIII (continuare)

Combinația chimică	Denumirea comercială	T_{max} °C	Dizolvantul	Aplicațiile principale
L. Combinații cu fluor				
Policlorură de trifluor-vinil	Fluorolube HG 1200	100	3, 5	Derivați halogenați și substanțe puternic polare
	Fluorolube S-30			
Policlor-trifluor-etilenă	Kel-F Oil 3	50	3, 5	Derivați halogenați
	Kel-F Oil 10	100	3, 5	Halogeni
	Kel-F Wex	200	3, 5	Substanțe greu volatile, puternic polare
M. Săruri organice				
Stearat de zinc		160	2	Amine, hidrocarburi aromatice
N. Săruri anorganice				
N. 1. *Azotat de argint*		400	1	Alchene
N. 2. *Eutectice*				
Azotați alcalini (LiNO) $LiNO_3$(27,3 %)+ +$NaNO_3$(18,2 %)+ +KNO_3(54,5 %)		400	1	Substanțe anorganice, greu volatile
Cloruri anhidre				
$PbCl_2$(11 %)+$BiCl_3$(89 %)		400	1	
$AlCl_3$(59 %)+NaCl(41 %)		400	1	
$CaCl_2$(67 %)+KCl(33 %)		400	1	
LiCl		500	1	
O. Faze staționare speciale				
O. 1. *Combinații optic active*				
Esterul izopropilic al N-tri-fluoracetil-derivatului dipeptidei 1-valină-1-valină		100	3, 4	Combinații optic active

Scanned with OKEN Scanner

Anexa VIII (continuare)

Combinația chimică	Denumirea comercială	T_{max} °C	Dizolvantul	Aplicațiile principale
O. 2. *Complecși ai unor elemente de tranziție*				Cetone, alcooli, amine
Nichel-di (N-dodecilsalicilaldimina)		180	2	
Platin-di (metil-*n*-octilglioximă)		190	2	
O. 3. *Topituri cristaline lichide*				
p, p'-Azoxifenetol		140	**2**, 3, 5	Hidrocarburi aromatice

Dizolvanți :

1 — apa
2 — metanol
3 — clorură de metilen
4 — cloroform
5 — acetonă
6 — hexan
7 — benzen
8 — toluen
9 — xilen
10 — butanol

Scanned with OKEN Scanner

Anexa IX

SELECTIVITATEA UNOR FAZE STAȚIONARE FAȚĂ DE DIFERITE SEPARĂRI [224]

Separarea	Selectivitatea		
	mare	medie	slabă
Acetali	0,2		0,4
Acetali de eteri		E, B.3, D.1	
Acetali de alcooli	D.1	E	C.4
Acetali de aldehide		E	C.4
Acetali de esteri ai acizilor grași		E, B.3	C.4
Acetali de cetone	E	B.3	C.4
Acizi dicarboxilici (ca esteri)		G.2, B.2, D.4	C.4, A.1, B.1
Acizi grași		D.2+M.1	B.1+M.1
		B.2+M.1	D.4+M.1
Acizi grași (ca esteri)		D.2, B.2, D.4	D.1, D.3
Acizi hidrocarboxilici (ca derivați trifluor acetilici)		C.4, B.2	B.1
Acizi monocarboxilici	A.3	D.1+M.1	B.1+M.1
		D.4+H_3PO_4	
		B.2+M.1	
Acizi monocarboxilici (ca esteri)		D.2, C.4, D.4	B.1
Alcaloizi		B.3, C.4	B.1
Alcani		C.4	A.1, B.1
Alcani de alchene	E, F, B.4, K	C.4, D.1,	A.1, B.1
	C.2+N.1	B.3, B.2	
Alcani de alchine	E, F,	D.1	A.1
Alcani de alcooli	A.1, E	D.2	
Alcani de hidrocarburi aromatice	E, F, B.4, M.2	B.3, C.4, D.1	
		D.2, A.2	A.1
Alcani de cicloalcani		I, A.1, E, H	
Alcani de esteri	E	D.2	A.1, D.1
Alchene		E, N.1	A.1
Alchene de alchine	E, F	D.2	A.1, B.1

Scanned with OKEN Scanner

Anexa IX (continuare)

Separarea	Selectivitatea		
	mare	medie	slabă
Alchene de hidrocarburi aromatice	E	D.2, A.2	A.1, L
Alchene de cicloalcani		E, F, L, H	C.4, A.1
Alchene de cicloalchene		C.4, A.2, E	
Alchine		E, N.1+C.4, D.2	A.1, B.1
Alchine de hidrocarburi aromatice	C.4	D.2	B.1
Alchine de cicloalcani	E, F	D.2	B.1
Alchilclorsilani	B.4, F	D.1	B.1, A.1
Alchilclorsilani de hidrocarburi	B.4, F	D.1	
Alchilciclohexanoli	C.2, C.3		
Alcooli	G.1, O.2, M.2 C.2, C.3	D.1, D.4	D.2, C.4
Alcooli de amine	O.2		
Alcooli de esteri ai acizilor carbonici	B.2, G.1	A.1, B.1, A.2 D.1, D.2, D.4	C.4, B.2
Alcooli de cetone	O.2, G.1	B.1, B.2, B.3, B.4 A.1, D.1, D.2, E	C.3, C.4
Alcooli de hidrocarburi	E,F	D.1	
Alcooli de apă	C.4, B.2, A.3		
Alcooli terpenici		C.3, C.4,	B.1
Aldehide		B.1	C.4
Aldehide de alcani	E	D.2	A.1, D.1
Aldehide de alcooli	O.2	D.2, D.1, B.4	E, C.4
Aldehide de esteri ai acizilor grași	G.1, G.2	A.1, E	B.1, C.4, A.2, B.2
Aldehide de hidrocarburi	E	D.2	C.4
Amine	A.3, M.2, O.2, C.2	C.1, B.4, C.4	
Aminoacizi (ca esteri trimetilsililici)		B.1, B.2	
Apa de combinații org.	B.2, C.4		
Baze chinolinice		D.4	A.1, B.1, C.4
Borohidruri		B.2	A.1, B.1
Cetone	O.2, M.2	B.2	B.1
Cicloalcani		D.2+N.1, C.2+N.1	A.1, B.1, E
Cicloalcani de cicloalchene		E, C.4, D.4, K	A.1, B.1
Cicloalchene		E, I	
Clorsilani	B.4, E, F	D.1	A.1, B.1
Combinații organice oxigenate de silani neoxigenați	G.1, C.1, C.2, E	A.1, B.1	D.1, D.4
Derivați fluorurați	B.2, B.4, E	F, B.3, D.1, D.2	L

Scanned with OKEN Scanner

Anexa IX (continuare)

Separarea	Selectivitatea		
	mare	medie	slabă
Derivaţi fluoruraţi de hidrocarburi	A.1, L	D.1, D.2, B.3	
Derivaţi halogenaţi	A.3, D.2, E, F, B.4	B.2, B.3, D.1	L, B.1, A.1
Derivaţi perhalogenaţi de derivaţi organici care conţin hidrogen	B.4, E	A.1, D.2	B.2, D.1
Esteri		B.2, D.2, D.4	D.1, D.3
Esteri de cetone	G.1	B.4, E	A.1
Esteri de apă	B.2		
Eteri de aldehide	E	A.1, H	C.4, B.1
Eteri de alcani	C.2	A.1	
Eteri de alcooli	E, A.1	B.1, D.1	C.4
Eteri de esteri ai acizilor graşi	E	A.1, B.4, C.4	B.1
Eteri de cetone	E	A.1, B.4	B.1
Eteri fenolici		C.2, C.3, B.2	B.1, D.1, D.4
Eteri fenolici de fenoli	C.2, C.3, B.4	B.2,C	C.4
Fenoli		C.2, C.3, D.1, B.4	B.1, A.1
Fenilclorsilani			B.1
Halogenuri de fosfonitril			B.1
Heterocicli	C.2, C.3, M.2	D.1, D.4	B.1
Heterocicli cu azot	B.2, C.2, C.3, G.1, G.2		
Hidraţi de carbon		C.3, D.4	A.1, B.1
Hidrocarburi	E, F, B.4	B.2, B.3, D.1	A.1
Hidrocarburi de nitrili	E, F, B.4	D.4	
Hidrocarburi de nitroderivaţi	E, F, B.4	B.2	
Hidrocarburi de derivaţi oxigenaţi	A.1, E	C.2, C.4	D.1
Hidrocarburi de apă	C.4, B.2		
Hidrocarburi aromatice	D.1, G.2, I, O.3	D.4, C.3, B.2, A.2	A.1, B.1
Hidrocarburi aromatice de cicloalcani	E, B.4	C.4, D.1, D.2	A.1
Hidrocarburi aromatice de cicloalchene	E, B.4	C.4, H	A.1
Hidrocarburi clorurate	B.4		
Hidrocarburi terpenice	F	C.4+N.1	A.1, B.1, D.4
Hidrosilani de hidrosiloxani		A.2, B.2	B.1
Insecticide		B.3	B.1
Izomeri *cis-* şi *trans*		D.2+N.1	
		E, F	A.1
Nitrili		C.4, D.4	
Nitrili de nitroderivaţi	B.3, B.4, A.1		
Nitroalcani		B.2	A.1

Scanned with OKEN Scanner

Anexa IX (continuare)

Separarea	Selectivitatea		
	mare	medie	slabă
Nitroderivați ai hidrocarburilor aromatice		A.2, B.2	B.1
Omologi ai piridinei	G.1, M.1	B.2, C.2	A.1, C.4
Perfluoroalcani (-alchene) de derivați parțial fluorurați ai hidrocarburilor	A.1, B.1 A.2, B.2 E, F	L	
Peroxizi		D.1	
Siloxani		B.2, B.3, B.4	B.1
Steroide		B.2	D.4, B.1
Tioeteri		C.4, E	K
Tioeteri de tioalcooli		G.1, G.2, A.1	C.4, D.4
Tioalcooli		C.2	K

Observație. Notațiile cu litere se referă la clasificarea fazelor staționare din Anexa VIII.

Scanned with OKEN Scanner

Anexa X

FIRMELE PRODUCĂTOARE DE APARATURĂ CROMATOGRAFICĂ

Firma	Adresa	Produsul
Analabs, Inc.	P. O. Drawer 5397, Hamden, Conn. 065/18 U.S.A. 1300 Rock St.,	Faze staționare, umplutură
Barber-Colman Co.	Rockford, I 11. 61101, U.S.A.	Cromatografe cu detectori de conductibilitate termică și de ionizare
Becker Delft N.V.	Vulcanusweg 113, Delft, P.O. 219, Olanda	Cromatografe cu detectori de conductibilitate termică și de ionizare
Beckman Instruments, Inc.	2500 Harbor Blvd., Fullerton, Calif. 92634, U.S.A.	Cromatografe cu detectori de conductibilitate termică și de ionizare
Carlo Erba	Via Carlo Imbonati 24, Milano, Italia	Cromatografe cu detectori de conductibilitate termică și de ionizare
Corning Glass Works	Corning, N.Y. 14830, U.S.A.	Suporturi, umpluturi
Fischer & Porter Co.	County Line Rd., Warminster, Pa. 18974, U.S.A.	Cromatografe cu detectori de ionizare
Fisher Scientific Co.	711 Forbes Ave., Pittsburg, Pa. 15219, U.S.A.	Cromatografe cu detectori de conductibilitate termică
Gow-Mac Instrument Co.	100 Kings Rd., Madison, N.Y. 07940, U.S.A.	Detectori de conductibilitate termică
Hamilton Co.	12440 E. Lambert Rd., Whittier, Calif. 90608, U.S.A.	Microseringi

Scanned with OKEN Scanner

Anexa X (continuare)

Firma	Adresa	Produsul
Hewlett-Packard, Co.	Route 41, Avondale, Pa. 19311, U.S.A. HEWPAK AG Zürcherstrasse 20, 8952 Schlieren, Zürich, Elveţia	Cromatografe cu detectori de conductibilitate termică şi de ionizare
Honeywell, Inc.	P. O. Box 5227, Denver, Colo. 80217, U.S.A. Honeywell GMBH, 1041 Wien, P.O. 34, Austria	Înregistratoare şi integratoare
Johns-Manville Corp.	22 E. 40 th St., New York, N.Y., 10016, U.S.A.	Suporturi, umpluturi
Jeolco, Inc.	477 Riverside Ave., Medford, Mass. 02155 U.S.A.	Cromatografe cu detectori de ionizare
Laboratorni pristraje	Praga, R.S. Cehoslovacia	Cromatografe cu detectori de conductibilitate termică şi de ionizare
Perkin-Elmer Corp.	702-G Main Ave., Norwalk, Conn. 06852, U.S.A. ; Perkin-Elmer AG, Dufourstrasse 90, CH-8008 Zürich, Elveţia	Cromatografe cu detectori de conductibilitate termică şi de ionizare
Philips Electronic Instruments	750 So. Fulton Ave., Mount Vernon, N.Y. 10550, U.S.A.	Cromatografe cu detectori de ionizare
Pierce Chemical Company	P.O. Box 117 Rockford, I 11. 61105, U.S.A.	Agenţi de silanizare pentru grupe polare, suporturi ; condiţionarea coloanelor cromatografice
Pye Unicam Ltd.	York St., Cambridge, Anglia	Cromatografe cu detectori de conductibilitate termică şi de ionizare
Sargent Co.	4647 Foster Ave., Chicago, I 11. 60630, U.S.A.	Înregistratoare şi integratoare
Shimadzu Seisakusho, Ltd.	1 Nishinokyo-Kuwabaracho, Nakagyo-Ku, Kyoto, Japonia	Cromatografe cu detectori de conductibilitate termică şi de ionizare

Scanned with OKEN Scanner

Anexa X (continuare)

Firma	Adresa	Produsul
Varian Aerograph AG	Pelikanweg 2, 4002 Basel, Elveţia	Cromatografe cu detectori de conductibilitate termică şi de ionizare
Waters Associates, Inc.	61 Fountain St., Framingham, Mass. 01701, U.S.A.	Faze staţionare
Willy Giede	116 Berlin, Oberschöneweide, Plönzeile, 43, Rep. Dem. Germania	Cromatografe cu detectori de conductibilitate termică şi de ionizare
E. Zimmermann	Leipzig, Rep. Dem. Germania	Microseringi, cataro-metre

Scanned with OKEN Scanner

INDEX ALFABETIC

A

Analiza cromatografică a,
— atmosferei poluate 215
— compușilor organici 196
— compușilor metalelor 204
— băuturilor alcoolice 215
— conținutului de gaze din metale 216
— derivaților heterociclici cu azot 216
— esențelor aromatice 215
— gazelor 195
— gazelor de ardere de la motoare 216
— hidrocarburilor aromatice grele 215
— ierbicidelor 215
— insecticidelor 215
— izotopilor 207
— materialelor plastice 208
— metalelor 204
— probelor biologice 215
— proteinelor 212
— rășinilor 208
— steroidelor 199
Analiza organică elementară 216
Analiza urmelor 188
Aplicații analitice, diverse 214
Aria picului cromatografic 24, 122
Aria picului cromatografic, determinarea cu metoda 124
— integrării automate 127
— înălțimii 126
— perimetrică 126
— produsului înălțimii cu lățimea picului 125
— triunghiului 125
Asimetria picului cromatografic 50

B

Backflashing 145
Balanța de densitate a gazelor, v. Detector pe baza densității gazelor

C

Cantitatea de probă, v. Proba de analizat
Capacitatea de încărcare 80
Cataliză eterogenă,
—, studiul cromatografic al 227
Catarometru, v. Detector cu conductibilitate termică
Cădere de presiune, în coloana cromatografică, v. Coloana cromatografică
Căldură de adsorbție,
—, determinarea cromatografică a 218
Căldură de sorbție,
—, determinarea cromatografică a 218
Cărbune activ 107
Chemisorbția gazelor,
—, studiul cromatografic al 224
Coeficient de activitate 37, 39, 40, 41, 218, 219
Coeficient cromatografic de repartiție 32, 34, 217,
Coeficient de difuziune,
—, determinarea cromatografică a 226
Coeficient efectiv de difuziune, v. Difuziunea moleculară longitudinală
Coeficient de selectivitate,
—, al fazei staționare lichide 102

Scanned with OKEN Scanner